Über ultraviolette Fluoreszenz und chemische Konstitution bei zyklischen Verbindungen.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

einer Hohen philosophischen Fakultät

der Universität Leipzig

vorgelegt von

Kurt Freiherrn von Engelhardt
aus Reval.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Mit 26 Figuren im Text.

Leipzig
Wilhelm Engelmann
1910.

Vorliegende Arbeit wurde im I. chemischen Laboratorium der Universität Leipzig ausgeführt auf Anregung und unter Leitung des Herrn Prof. Dr. H. Ley, dem ich auch an dieser Stelle für die mir gegebenen Ratschläge und für das mir in reichem Masse bewiesene Wohlwollen meinen herzlichsten Dank ausspreche.

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Sektion auf Grund der Gutachten der Herren Hantzsch und Beckmann.

Leipzig, den 11. Mai 1910. Der Prokanzellar: K. Rohn.

Die Arbeit erscheint gleichzeitig in der Zeitschrift für physikalische Chemie.

Über ultraviolette Fluoreszenz und chemische Konstitution bei zyklischen Verbindungen.

Bei den nahen Beziehungen zwischen Fluoreszenz und Lichtabsorption war zu erwarten, dass erstere Eigenschaft auch in nahen Beziehungen zur chemischen Konstitution der Verbindungen stehen musste. In der Tat ergaben die Untersuchungen über sichtbare Fluoreszenz, die allerdings in der Regel mehr einen rein qualitativen Charakter tragen, dass derartige Beziehungen existieren.

Wie die Chromophore die Farbe organischer Verbindungen bedingen, so sollte nach R. Meyer[1]) und andern[2])[3]) die Fluoreszenz durch die Anwesenheit ganz bestimmter Atomgruppen im Molekül der strahlungsfähigen Stoffe zustande kommen, die als Fluorophore bezeichnet werden. Als derartig wirkende Gruppen wurden gewisse sechsgliedrige, meist heterozyklische Ringe, wie der Pyron-, Azin-, Oxazin-, Thiazinring, sowie die im Anthracen, Acridin u. a. enthaltenen Ringsysteme erkannt. Ferner wird hervorgehoben, dass das Vorhandensein des Fluorophors allein noch keine Fluoreszenz bedingt, dass sie erst dann zustande kommt, wenn die fluorophoren Gruppen zwischen andern dichtern Atomkomplexen gelagert sind.

Ähnlich sind die von H. Kauffmann[2]) entwickelten Ansichten, auf die in dieser Arbeit noch wiederholt Bezug zu nehmen sein wird. Für das Zustandekommen von Fluoreszenz ist in erster Linie das Vorhandensein eines „Luminophors" erforderlich, d. h. einer Verbindung, die wohl durch Teslaströme und Radiumstrahlen, nicht aber durch Licht zur Emission angeregt werden kann. Derartige Luminophore sind in erster Linie der Benzolring in Verbindung mit den Auxochromen (z. B. der

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **24**, 468 (1897).

[2]) H. Kauffmann, Die Beziehungen zwischen Fluoreszenz und chemischer Konstitution (1906); ferner: Die Auxochrome (1907). Stuttgart, Verlag Enke.

[3]) H. Ley, Zeitschr. f. angew. Chemie **21**, 2027.

Hydroxylgruppe). Fluoreszenz tritt erst auf nach Einführung weiterer Gruppen, der Fluorogene (z. B. der Carboxylgruppe). Das Lumineszenzvermögen der Luminophore ist nach Kauffmann bedingt durch einen eigenartigen Zustand des Benzolringes, der besonders durch die Auxochrome zur Lumineszenz begünstigt wird.

So wertvoll auch die besprochenen Zusammenfassungen der Fluoreszenzphänomene sind, von zwingender Beweiskraft konnten sie so lange nicht sein, bis die Frage entschieden wurde, ob Verschwinden der Fluoreszenz durch Schwächung der Lichtemission überhaupt oder durch Verschiebung der Fluoreszenzbanden ins Ultraviolett hervorgerufen wird.

Deshalb ist die Entdeckung Starks, dass Benzol ultraviolette Fluoreszenz aufweist, und dass diese durch Einführung bestimmter Gruppen bis in das Gebiet des Sichtbaren verschoben werden kann, von entscheidender Bedeutung für die Beziehungen zwischen Fluoreszenz und chemischer Konstitution.

Nach seinen sowie in Gemeinschaft mit R. Meyer, W. Steubing und andern angestellten Versuchen[1]) ist die Fluoreszenz als eine gemeinsame Eigenschaft vieler Benzolderivate festgestellt worden. Nach Stark[2]) ist ferner Fluoreszenz und selektive Absorption genetisch miteinander verknüpft; die Fluoreszenz wird bedingt durch Absorption in einem nach Rot zu abschattierten Bandenspektrum.

Da nun, wie zahlreiche Untersuchungen gelehrt haben[3]), gerade das Absorptionsspektrum einer im Ultraviolett selektiv absorbierenden Verbindung sich chemischen Veränderungen im Molekül der absorbierenden Substanz gegenüber als besonders empfindlich erweist, so war zu erwarten, dass auch ähnliches für das ultraviolette Fluoreszenzspektrum gelten würde. Wir haben uns deshalb die Aufgabe gestellt:

1. Möglichst viele aromatische Verbindungen auf Fluoreszenzfähigkeit zu prüfen und die spektrale Lage der Fluoreszenz festzustellen, um so die Abhängigkeit der Fluoreszenz von chemischen Einflüssen zu erkennen und

2. gleichzeitig die Beziehungen zwischen Fluoreszenz und Absorptionsspektrum zu untersuchen.

3. sind anhangsweise einzelne heterozyklische Verbindungen auf Fluoreszenzfähigkeit geprüft worden.

---

[1]) J. Stark, Physik. Zeitschrift **8**, 81; J. Stark und R. Meyer, Physik. Zeitschrift **8**, 250; J. Stark und W. Steubing, Physik. Zeitschrift **9**, 481 und 661.

[2]) Physik. Zeitschrift **9**, 85.

[3]) Die umfassendste Zusammenstellung über diese Frage hat Hartley gegeben in Kaysers „Handbuch für Spektroskopie", B. III, Leipzig, Verlag J. Hirzel (1905).

Es sei besonders hervorgehoben, dass diese Untersuchungen vorläufig nicht mit der Absicht unternommen wurden, um die untersuchte Eigenschaft als Methode zur Konstitutionsbestimmung zu verwerten, sondern um die Abhängigkeit der Fluoreszenz von rein chemischen Faktoren möglichst eingehend zu studieren.

Allgemeiner Teil.

In sämtlichen untersuchten Fällen erweist sich die sogenannte erweiterte Stokessche Regel als gültig, d. h. die Fluoreszenzbanden erscheinen bei längern Wellen als die Absorptionsbanden. Die Lage und Intensitätsverteilung der Fluoreszenzbanden ist in hervorragender Weise von der Lage und Gestalt der Absorptionsbanden des Stoffes abhängig, wodurch die Deutung der Fluoreszenzerscheinungen häufig erschwert wird. Diese Abhängigkeit erstreckt sich auf zwei Umstände:

1. wird durch die grössere oder geringere Durchlässigkeit der Lösungen die spektrale Beschaffenheit des erregenden Lichtes beeinflusst;

2. wird das aus der Lösung austretende Fluoreszenzlicht mehr oder weniger absorbiert werden.

Fig. 1 zeigt, wie der verschieden steile Verlauf der Absorptionskurve einen Teil des Fluoreszenzlichtes absorbiert und dadurch eine Verschiebung der Fluoreszenzbanden hervorruft.

In *A* sind drei verschiedene Absorptionskurven (Schwingungskurven), d. h. die Punkte beliebiger, jedoch gleich starker Absorption in ihrer Abhängigkeit von der logarithmischen Schichtdicke nach ihrer spektralen Lage gezeichnet, in *F* ist die zu jedem Falle gehörige Fluoreszenz angegeben, und zwar sowohl die spektrale Verteilung (Abszisse), als auch die Intensitätsverteilung (Ordinate).

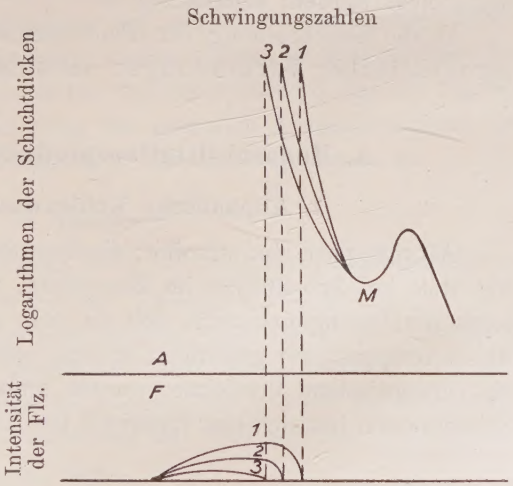


Fig. 1.

Das Maximum der selektiven Absorption *M* liegt stets bei gleicher Wellenlänge, nur eine sich überlagernde kontinuierliche Absorption verursacht diese „scheinbare“ Verschiebung der Fluoreszenzbanden.

Das Fluoreszenzspektrum des Benzols besteht, wie Stark[1]) fand, und wie wir durchaus bestätigen können, aus vier Einzelbanden, die, nebeneinanderliegend, zwischen $^1/_\lambda = 3225 - 3736$ erscheinen.

Um die Wirkungsweise der verschiedenen Substituenten im Benzolring auf die Fluoreszenzerscheinungen zu charakterisieren, scheint es zweckmässig, sich der folgenden Nomenklatur zu bedienen, die übrigens auch auf Absorptionserscheinungen entsprechende Anwendung finden sollte[2]): ein die Fluoreszenzbande nach kürzern Wellen verschiebender Substituent sei hypsoflor, nach längern Wellen verschiebender bathoflor genannt. Zur Bezeichnung der Wirkung eines Substituenten auf die Intensität des Fluoreszenzlichtes sind die Ausdrücke auxoflor und diminoflor am Platze.

Zunächst sollen ganz allgemein die Wirkungsweisen der einzelnen Substituenten beschrieben und hierzu

A. die Monosubstitutionsprodukte,

B. die Bi- und Polysubstitutionsprodukte des Benzols behandelt werden; auch wird die Unterscheidung nötig werden, ob gleiche oder verschiedene Gruppen im Benzolkern vorhanden sind. Sodann sollen

C. die Substitutionen in der Seitenkette des Benzolringes besprochen werden; schliesslich ist

D. die Beschreibung der Fluoreszenzerscheinungen einzelner heterozyklischer Verbindungen anzuführen.

A. Monosubstitutionsprodukte des Benzols.

1. Aliphatische Kohlenwasserstoffreste.

Alkylgruppen sind auxoflor; die Einzelbanden des Benzols erscheinen, wie stets bei Substitution im Benzolkern, zu einer breiten Bande verschmolzen[3]), zugleich zeigt sich ein sehr geringer bathoflorer Einfluss dieser Gruppen, der gegenüber andern, später anzuführenden Beispielen als verschwindend bezeichnet werden muss. Das Molekulargewicht der Substituenten hat sich hier innerhalb des untersuchten Gebietes (— CH_3,

[1]) Loc. cit.

[2]) Vgl. Francesconi und Bargellini, Rend. d. R. Accad. d. Lincei **15**, 188 (1906).

[3]) Bei andern Ringsystemen trifft das, wie Versuche im hiesigen Institut bei Naphtalinverbindungen gezeigt haben, nicht immer zu, indem die schmalen Fluoreszenzbanden des Naphtalins auch bei einigen Substitutionsprodukten erhalten bleiben ($C_{10}H_7CH_3$, $C_{10}H_7Cl$ usw.).

$— C_2H_5$, $— C_3H_7$) als nicht deutlich ausschlaggebend auf die Fluoreszenzerscheinungen erwiesen.

Auch Vinyl ($— CH = CH_2$) und Acetyliden ($— C \equiv CH$) haben auxofloren Einfluss, wenn auch von geringerem Grade als die Alkylgruppen. Besonders stark ist hier die bathoflore Wirkung, wobei hervorzuheben ist, dass $— CH = CH_2$ die Fluoreszenzbande des Benzols stärker verschiebt als $— C \equiv CH$.

Nach Baly und Collie[1]) wird die Absorption des Benzolringes durch Alkyle weder in der spektralen Lage, noch in der Intensität wesentlich beeinflusst, nur der Charakter der selektiven Absorption ändert sich: die sieben Absorptionsbanden des Benzols werden zu einer schmalen und einer breiten Bande verschmolzen. Die ungesättigten Gruppen verändern jedoch die Absorption derart, dass die Bande bei viel längern Wellen und mit viel stärkerer Intensität[2]) hervortritt. Der Charakter der Benzolbanden wird hier auch stärker beeinflusst als bei den Alkylbenzolen: die Bande ist abgeflachter. Die Einführung mehrerer Alkyle, vornehmlich des Methyls, ist von Stark und Steubing[3]) untersucht worden. Häufung der Gruppen wirkt diminoflor und bathoflor in geringem Masse. Sechs Methylgruppen am Benzolring (Hexamethylbenzol) haben jedoch die auxoflore Wirkung des ersten Methyls aufgehoben und sogar die Fluoreszenz des Benzols wesentlich geschwächt.

Wenn auch diese Erscheinung auf eine sich überlagernde kontinuierliche Absorption zurückgeführt werden könnte, so scheint diese Erklärung doch nicht genügend, da bei Hexamethylbenzol eine als wesentlich zu bezeichnende Verschiebung der gesamten Absorptionsbande um ca. 200 reziproke Ångströmeinheiten (A. E.) zu verzeichnen ist.

2. Halogene.

Bei den Monohalogenbenzolen zeigt sich eine mit steigendem Atomgewicht stärker werdende batho- und diminoflore Wirkung.

Die Absorptionserscheinungen äussern sich darin, dass die spektrale Lage der selektiven Absorption sowie ihre Intensität (vgl. Anmerkung auf S. 5) nicht verändert werden, die Banden werden jedoch undeutlicher und flacher; Fluorbenzol hat drei schmale, Chlorbenzol

[1]) Journ. Lond. Chem. Soc. **87**, 1332.

[2]) Unter Intensität ist hier die kleinste Schichtdicke verstanden, bei der die Absorption beim Maximum der Bande sich zeigt. Zu unterscheiden ist davon die Tiefe der Bande, „persistence“ nach Baly und Desch (Journ. Lond. Chem. Soc. **85**, 1029), d. h. die Differenz der Logarithmen der Schichtdicken, zwischen denen die Bande erstmalig erscheint und wieder verschwindet (vgl. Fig. 1).

[3]) Loc. cit.

ein schmales und ein breites Band, Brombenzol ein sehr flaches Band, während Jodbenzol nur einen Knick seiner Absorptionskurve, jedenfalls keine typische selektive Absorption aufweist. Jodbenzol gab bei unserer Versuchsanordnung keine deutliche Fluoreszenz mehr, während Stark eine solche, und zwar von ähnlicher Intensität wie bei Brombenzol konstatieren konnte. Das Fehlen einer Fluoreszenz würde mit der Starkschen Theorie, nach der selektive Absorption und Fluoreszenz genetisch verknüpft sind, durchaus in Übereinstimmung stehen.

Die äusserst starke diminoflore Wirkung des Jods aber könnte auch nur scheinbar sein und mit dem Verlauf der Absorptionskurve des Jodbenzols in Beziehung stehen. Wie die Kurven zeigen, absorbiert Jodbenzol in dickern Schichten weit mehr als die übrigen Halogenbenzole; es könnte sich demnach auch um eine Absorption der Fluoreszenzbande handeln. Anderseits ist es aber auch nicht ausgeschlossen, dass vor allem das Jod die Schwingungen des Benzolkernes derart beeinflusst, dass die Fluoreszenzfähigkeit desselben vollkommen zerstört wird, denn Jod hat auf die Absorptionserscheinungen der aliphatischen Verbindungen einen grossen Einfluss, wie die Absorption einiger Alkyljodide lehrte. Das bei Jodäthyl auftretende Band deutet auf einen stark chromophoren Charakter dieses Halogens. Dieses Band liegt bei denselben Wellenlängen wie die selektive Absorption des Benzols.

Wie die Untersuchung zweier Beispiele gezeigt hat, bewirkt das Auftreten zweier gleicher Halogene am Ring eine einfache Addition der Wirkungen in Betreff der Fluoreszenz in qualitativer Hinsicht. *p*-Dichlorbenzol fluoresziert schwächer und bei längern Wellen als Chlorbenzol, die an sich sehr schwache Fluoreszenz des Brombenzols ist beim *p*-Dibrombenzol völlig verschwunden.

3. Hydroxylgruppe.

Beim Phenol zeigt sich ein grosser Einfluss des Hydroxyls auf die Fluoreszenz des Benzols, der sowohl von auxoflorer wie bathoflorer Art ist. Salzbildung mit Alkali hat eine Schwächung der Fluoreszenz zur Folge, gleichzeitig tritt eine geringe Verschiebung der Bande nach längern Wellen auf. Ätherbildung (cf. Anisol) bewirkt keine wesentliche Veränderung der Fluoreszenzerscheinungen. Die Wirkung der Ätherbildung ist schwach auxoflor und schwach hypsoflor.

Die vom Benzol, sowohl was spektrale Lage wie auch Intensität und Charakter des Bandes betrifft, verschiedene Absorption des Phenols[1]) ändert sich parallel den Fluoreszenzerscheinungen. Anisol hat eine wenig tiefere

[1]) Baly und Ewbank, Journ. Chem. Soc. **87**, 1347.

Bande bei kürzern Wellen als Phenol, Phenolnatrium eine flachere Bande bei längern Wellen. Eine Absorption der erregten Fluoreszenz in der Lösung erscheint im letztern Falle jedoch durchaus möglich, besonders da das Ende der Fluoreszenzbande bei Phenolnatrium nicht wesentlich nach Rot zu gegen die Fluoreszenzbande des Phenols verschoben erscheint.

Salzsäurezusatz beeinflusst die Fluoreszenz des Phenols nicht in merklicher Weise, während bei der Absorption ein Einfluss vorhanden ist: die Verbindung wird durchlässiger.

4. Cyangruppe ($-C\equiv N$).

Die starke Fluoreszenz des Benzonitrils ist nach ihrer spektralen Lage und Intensität der des Phenols ausserordentlich ähnlich. Hier ist ein sehr bemerkenswerter Parallelismus zwischen Fluoreszenz und Absorption zu konstatieren, denn nach Baly und Collie[1]) ist die Schwingungskurve des Benzonitrils der des Anisols ähnlich.

Dieser Einfluss auf die Fluoreszenz und die Analogie zwischen Cyan- und Hydroxylgruppen wird durch zwei bei den Bisubstituenten zu besprechende Fälle bestätigt.

5. Carboxyl- und Carbonylgruppe.

Die Carboxylgruppe ist zwar ebenso stark bathoflor wie das Hydroxyl, im Gegensatz dazu aber beträchtlich diminoflor. Wie auch Stark[2]) schon gefunden hatte, besitzt Benzoesäure eine sehr schwache Fluoreszenz, die beim Natriumsalz weiter geschwächt erscheint. Über die Carboxalkylgruppen lassen sich keine bestimmten Angaben machen, jedenfalls hat bei Benzoesäureester die Fluoreszenzintensität nicht so zugenommen wie bei Ätherbildung der Phenole. Wie aus früher bekannten Beispielen[3]) und einzelnen Neumessungen hervorgeht, ist die selektive Absorption der aromatischen Carbonsäuren ihrer Lage nach zwar gegen die des Benzols ebenso verschoben wie die der Phenole, das Band ist aber viel flacher und undeutlicher. Salzbildung ruft im Gegensatz zur Salzbildung der Phenole eine recht geringe Veränderung der selektiven Absorption hervor. Die Verschiebung der Bande erfolgt hier in entgegengesetzter Richtung, nach dem kurzwelligen Ende des Spektrums hin. Die Absorption von Ester und Säure ist praktisch identisch, wie es auch Hartley und Baly[4]) öfters betont haben.

[1]) Loc. cit. S. 5.

[2]) Loc. cit. S. 2.

[3]) Vgl. Hartley, loc. cit. S. 2, und Baly und Collie, loc. cit. S. 5, sowie Baly und Schaefer, Journ. Chem. Soc. **93**, 1808.

[4]) Loc. cit. S. 2.

Um die Wirkung zweier Carboxyle auf die Schwingungen des Benzolringes zu studieren, wurde die *o*-Phtalsäure untersucht. Doch lassen sich weder von der Säure, noch den Natriumsalzen bestimmte Angaben über Lage der Fluoreszenzbande machen, da die Intensität derselben zu schwach ist.

Diese schwache Fluoreszenz deutet darauf, dass beide Carboxyle sich in ihrer schwächenden Wirkung unterstützen. Ähnlich der *o*-Phtalsäure verhalten sich das Säureanhydrid und Säureimid.

6. Aminogruppen.

Schon öfters ist darauf hingewiesen worden[1]), dass die Aminogruppe die Fluoreszenz stark beeinflusst, in der Regel die Intensität derselben stärkt und die Farbe des Fluoreszenzlichtes vertieft. Beim Anilin zeigt sich dieser auxo- und bathoflore Einfluss auch im Ultraviolett mit voller Deutlichkeit.

Salzsäurezusatz, also Salzbildung, schwächt die Intensität. Die selektive Absorption des Anilins ist gegen die des Benzols stark nach Rot verschoben[2]), das Band ist tief und erscheint bei geringerer Schichtdicke, bzw. Konzentration als die Benzolbanden. Nach Baly wirkt Salzbildung hypsochrom, indem die Benzolbanden zum Teil in gleicher Intensität und Lage wie beim Benzol selbst zum Vorschein kommen. Das Wiederauftreten der Einzelbanden muss nach neuern Untersuchungen[3]) in Zweifel gezogen werden, wie im experimentellen Teil noch eingehender begründet werden soll. Jedenfalls scheint aber Lage und Intensität der selektiven Absorption darauf zu deuten, dass mit Absättigung der freien Stickstoffvalenzen der Benzolcharakter wieder hervortritt. Trotz eingehender Versuche ist es nicht gelungen, beim Chlorhydrat des Anilins eine Fluoreszenz in dem Bereiche nachzuweisen, wo Benzol fluoresziert. Die trotz geringerer Absorption im emittierenden Spektralbereich schwächere Fluoreszenz des Anilinsalzes liegt bei denselben Wellenlängen wie die des Anilins. Die Tatsache, dass ein grosser Überschuss von Salzsäure die Fluoreszenz vollkommen zu vernichten vermag, legte die Vermutung nahe, dass in den sauren Lösungen des Anilinchlorhydrates nur die in Lösung vorhandene hydrolytisch abgespaltene Base das Fluoreszenzlicht emittiere. Exakt wird sich diese Frage erst entscheiden lassen, wenn parallel mit den Fluoreszenzmes-

---

[1]) Kauffmann, Loc. cit. S. 1.

[2]) Baly und Collie, loc. cit. S. 5.

[3]) H. Ley und M. Ulrich, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 3441.

sungen Bestimmungen der hydrolytischen, bzw. alkoholytischen Dissociation im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_5NH_3Cl \rightleftarrows C_6H_5NH_2 + HCl$$

gemacht werden. — Auch scheint es nicht ausgeschlossen, dass der Überschuss an freier Salzsäure als Lösungsmittel durch besondern Einfluss die eigentliche Wirkung der Salzbildung verschleiert, dass also die Salzsäure eine spezifische Wirkung auf den die Fluoreszenz erregenden Mechanismus ausübt. Absorption des erregten Lichtes durch überschüssige Salzsäure ist bei der grossen Durchlässigkeit dieser Säure nicht zu erwarten, wie auch die Absorptionsmessungen an stark sauren Anilinlösungen keinen Unterschied gegen die verdünntern zeigen. Wenn somit auch der direkte Einfluss der salzsauren Aminogruppe auf die Schwingungen des Benzolringes nicht festzustellen ist, so kann die in vielen Fällen, besonders bei später anzuführenden Bisubstitutionsprodukten beobachtete Schwächung der Fluoreszenzintensität und gleichzeitiges Verbleiben der Bande in demselben Spektralbereiche als Charakteristikum der Fluoreszenz aromatischer primärer Aminsalze aufgefasst werden.

Bei einer sekundären Anilinbase, dem Monoäthylanilin wurde eine schwächere Fluoreszenz bei längern Wellen als bei Anilin festgestellt.

Das tertiäre Dimethylanilin fluoresziert wiederum schwächer als die sekundäre Base, die Fluoreszenzbande erscheint aber nicht weiter nach Rot verschoben; hier kann jedoch die geringe Intensität des emittierenden Lichtes die Ursache dieser Ausnahme sein; nur eine genaue Bestimmung des Maximums könnte eine zu erwartende, aber sicher recht geringe bathoflore Wirkung des zweiten Methyls am Stickstoff dartun.

Salzbildung verändert bei der sekundären Base die Fluoreszenz in sehr geringem Masse. Bei Dimethylanilin wirkt Salzbildung merkwürdigerweise deutlich auxoflor. Diese mit den Veränderungen der Absorptionsverhältnisse nicht parallel gehende Veränderung hat sich in mehrern Fällen bestätigt. Ein steigender Überschuss von Salzsäure bringt die anfänglich sich verstärkende Fluoreszenz des Salzes schliesslich zum Verschwinden.

$-NH_2$, $-NHCH_3$ und $-N(CH_3)_2$ haben also einen in der angeführten Reihenfolge sinkenden auxofloren Einfluss. Die Absättigung der freien Stickstoffvalenzen schwächt bei NH_2 die Fluoreszenzintensität, hat bei $NHCH_3$ keinen wesentlichen und bei $N(CH_3)_2$ einen verstärkenden Einfluss.

Das Absorptionsband des Anilins[1]) wird durch Einführung der Methyle an den Stickstoff um einen geringen Betrag nach Rot verschoben, gleichzeitig zeigt sich, entsprechend der allmählichen Belastung des Stickstoffs mit Äthylgruppen, die Andeutung einer zweiten Absorptionsbande bei den Wellen, bei denen Benzol selektiv absorbiert. Salzbildung bringt nach Balys Messungen, die wir im allgemeinen bestätigen können, in allen drei Fällen eine Absorptionsbande hervor, die in der Benzolregion liegt.

7. Die Nitrogruppe.

Dass die Nitrogruppe in der Regel auf die sichtbare Fluoreszenz hemmend wirkt, wurde schon von andern Forschern[2]) betont. Jedoch auch beim Nitrobenzol, als der einfachsten aromatischen Nitroverbindung, konnte keine Fluoreszenz nachgewiesen werden. Nach Baly[1]) zeigt Nitrobenzol keine ausgesprochene Absorptionsbande, nur die Andeutung einer solchen bei Wellenlängen, bei denen Benzol selektiv absorbiert. Die Intensität dieser Absorption ist viel grösser als beim Benzol, d. h. die Bande erscheint hier bei viel geringern Schichtdicken als dort.

Die Absorption des Nitrobenzols erstreckt sich ferner bei grössern Schichtdicken bis ins Violett, was die gelbe Farbe der Verbindung erklärt. Das Ausbleiben von Fluoreszenz bei dieser Verbindung kann deshalb mit der Absorption zusammenhängen. Eine andere Möglichkeit ist die, dass die Nitrogruppe wie auch andere Chromophore einen spezifischen Einfluss auf den Zustand des Benzols ausübt, der sich im Sinne der Starkschen Auffassung plausibel machen lässt (siehe S. 21 ff). Wenn trotzdem in manchen Fällen beobachtet worden ist, dass durch direkte Einführung von NO_2, sowie von NO_2-haltigen Gruppen in Verbindungen, die für sich nicht oder schwach fluoreszieren, intensiv fluoreszierende Stoffe erzeugt werden[3]), so wird man diese Erscheinung auf den wechselseitigen Einfluss der Nitrogruppen auf andere im Molekül vorhandene Gruppen zurückführen müssen.

B. Der Einfluss zweier verschiedener Substituenten auf die Fluoreszenz des Benzols.

Um einen Überblick über die Fluoreszenzerscheinungen komplizierter Verbindungen zu gewinnen, musste zunächst festgestellt werden,

[1]) Baly und Collie loc. cit. S. 5.

[2]) Vgl. besonders Kauffmann loc. cit. S. 1.

[3]) H. Ley, Berl. Ber. **41**, 1637. H. Kauffmann, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 2341 und **41**, 4396.

in welchem Masse der Einfluss von Substituenten als ein additiver zu bezeichnen ist. Ganz allgemein wird folgender Schluss berechtigt sein:

Wie die Fluoreszenzerscheinungen der Monosubstitutionsprodukte des Benzols, natürlich abgesehen von dem eingangs erwähnten verschleiernden Einfluss der Absorption, den alleinigen Einfluss der betreffenden Substituenten auf die Schwingungen des Benzolkerns verdeutlichen, so wird ein additives Verhalten in bezug auf die Fluoreszenz bei Bisubstitutionsprodukten darauf hinweisen, dass keine gegenseitige Beeinflussung der Gruppen vorliegt; starke Abweichungen werden dagegen darauf hindeuten, dass eine solche gegenseitige Beeinflussung stattfindet. Es soll allerdings gleich darauf hingewiesen werden, dass man mangels exakter Methoden, sowie wegen der Kompliziertheit der Erscheinungen überhaupt das Zutreffen des additiven Verhaltens oder Abweichungen davon lediglich nur roh zu schätzen in der Lage ist. In manchen Fällen jedoch sind Abweichungen vom additiven Einfluss der Substituenten ausser allem Zweifel.

Es mögen zunächst die Einflüsse einzelner wichtiger Gruppen auf die Fluoreszenz einfacher Benzolderivate, soweit sie Gegenstand unserer Experimente gewesen sind, besprochen werden.

1. Die Methylgruppe.

Einführung von Methyl in einfache Benzolderivate hat eine geringe bathoflore Wirkung, die bei einzelnen Verbindungen bis zu 100 reziproken Ångströmeinheiten betragen kann. Gleichzeitig kann bei mehrern Verbindungen, so bei den Chlortoluolen und den Natriumsalzen der Kresole eine diminoflore Wirkung des Methyls konstatiert werden. Beachtet man, dass sowohl Einführung von Chlor als auch Salzbildung am Phenolhydroxyl fluoreszenzschwächend wirkt, so wird man kaum fehlgehen, wenn man dem Methyl überhaupt einen sehr geringen Einfluss auf das Fluoreszenzphänomen zuspricht. Nur bei den Dimethyltoluidinen zeigt sich eine merkwürdige Wirkung. Die hier an sich fluoreszenzverstärkende Wirkung des Methyls bewirkt gleichzeitig, dass Salzbildung nicht mehr fluoreszenzverstärkend, wie beim Dimethylanilin, sondern schwächend wirkt.

Eine solche auxoflore Wirkung hatte das Methyl auch bei Einführung ins Benzol. Beim *O*-Dimethyltoluidin hat sich eine durch das Methyl bewirkte beträchtliche Verschiebung der Absorptionskurve ins Ultraviolett nachweisen lassen. Toluol dagegen absorbiert bei grössern Schichtdicken im der Fluoreszenzemission naheliegenden Spektralbereiche stärker als Benzol. Die auxoflore Wirkung beim Dimethyltoluidin,

nicht aber beim Toluol, kann daher durch geringere Absorption des erregten Lichtes in der Lösung hervorgebracht werden.

Methyl wirkt somit bei Einführung in einfache Benzolderivate im Gegensatz zur Einführung in Benzol entweder wenig schwächend oder gar nicht auf die Intensität ein und ist gleichzeitig schwach bathoflor.

Einführung von Alkylen in aromatische Verbindungen wirkt, wie bekannt, auf die selektive Absorption nicht wesentlich ein und stets die Bande wenig nach Rot verschiebend; die Schichtdicke, bei der unter konstanten Bedingungen die Bande sichtbar wird, ändert sich nicht wesentlich.

Der starke Einfluss des Methyls beim *o*-Dimethyltoluidin wird eventuell auf die besondere, vielleicht sterische Wirkung des Methyls auf die Dimethylamidogruppe zurückzuführen sein.

2. Chlor.

Einzelne untersuchte Chlorverbindungen bestätigen den diminofloren und bathofloren Einfluss dieses Halogens. Eine Ausnahme bilden die drei Chloraniline, die nach unsern Messungen keine Fluoreszenz zeigen, während eine solche, entsprechend dem starken auxofloren Einfluss der Aminogruppe, in stärkerm Masse als bei Chlorbenzol erwartet werden sollte. Wegen grosser Zersetzlichkeit dieser Substanzen kann jedoch aus dem abnormen Verhalten keine Schlussfolgerung gezogen werden.

3. Hydroxyl und Methoxyl. Carboxyl.

Bei den Kresolen zeigen sich, wie schon bei Besprechung der Einwirkung des Methyls gesagt wurde, keine Besonderheiten. Auch hier zeigen die Natriumsalze eine schwächere Fluoreszenz als die Phenole. Beim *o*-Chlorphenol überwiegt gleichfalls der schwächende Einfluss des Chlors die auxoflore Wirkung der Hydroxylgruppe.

Besondere Aufmerksamkeit wurde auf das Studium der Oxy- und Methoxybenzoesäuren und ihrer Natriumsalze verwendet.

Der auxoflore Einfluss des Hydroxyls und der diminoflore des Carboxyls heben sich bei der *o*-Oxybenzoesäure gegenseitig auf. Mit Entfernung der Gruppen voneinander scheint der Einfluss des Carboxyls zu überwiegen.

Der beiden Substituenten eigene bathoflore Einfluss tritt hier in verstärktem Masse, und zwar bei der *o*-Verbindung am stärksten, zutage. Bei der *o*-Methoxybenzoesäure ist dieser Einfluss jedoch wesentlich schwächer als bei der *o*-Oxybenzoesäure, was bei sonst beobach-

teter Ähnlichkeit von OH und OCH_3 auf eine gegenseitige Beeinflussung von Hydroxyl und Carboxyl in Orthostellung hinweist.

Während bei Phenol und Benzoesäure die Salzbildung diminoflor wirkt, ist hier, sowohl bei den Mononatriumsalzen als auch den Dinatriumsalzen, im allgemeinen eine Zunahme der Fluoreszenzintensität zu beobachten, eine Tatsache, die für Salicylsäure schon früher[1]) bekannt war.

In einigen Fällen tritt bei der Salzbildung spektrale Verschiebung der Fluoreszenzbanden auf, in andern nicht. Da sich allgemein gültige Gesetzmässigkeiten der ziemlich komplizierten Erscheinungen bis jetzt nicht ergeben haben, so sei auf eine zusammenfassende Wiedergabe der Resultate verzichtet und auf das im zweiten Teil der Arbeit angeführte Beobachtungsmaterial verwiesen.

Danach muss eine gewisse gegenseitige Beeinflussung von Hydroxyl und Carboxyl angenommen werden, was auch chemisch nicht unwahrscheinlich ist. Da der Hydroxylgruppe unter Umständen schwach basische Eigenschaften zukommen, so ist bei den Oxysäuren die Bildung innerer Salze bis zu einem gewissen Betrage nicht ausgeschlossen.

Die Absorptionserscheinungen dieser Verbindungen sind gleichfalls recht kompliziert, doch lässt sich im allgemeinen sagen, dass die Absorptionsbande bei den freien Säuren gegen die der Benzoesäure und des Phenols nach Rot verschoben erscheint; die *p*-Verbindungen haben jedoch ihre Banden bei kürzern Wellen. Die „hypsochrome“ Wirkung der gleichzeitig eingeführten an sich bathochromen Gruppen bewirkt Verschiebung der Absorptionsbande ins Gebiet der Benzolabsorption; die Banden treten jedoch bei ungefähr denselben Schichtdicken auf wie bei Benzoesäure.

Zusatz eines Äquivalentes Natriumäthylat bewirkt eine geringe Verschiebung der Absorptionsbande nach kürzern Wellen. Weiterer Natriumäthylatzusatz wirkt bathochrom, und zwar stärker bathochrom als der erste Zusatz hypsochrom.

Die Anisidine zeigen keine besondern Anomalien betreffend des additiven Verhaltens von Methoxyl- und Aminogruppe.

4. Amino- und Carboxylgruppe.

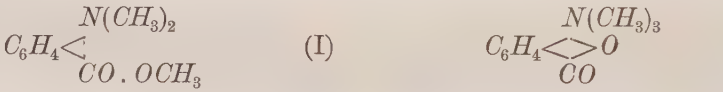
Bei den untersuchten aromatischen Aminosäuren werden die bei den Aminen beobachteten Erscheinungen in vollem Masse bestätigt. Das Carboxyl hat die Intensität der Fluoreszenz nicht wesentlich be-

[1]) Kauffmann loc. cit. S. 1.

einflusst, ihre spektrale Lage ist bis ins violette Spektralbereich verschoben.

Wenn auch Anthranilsäure nach photographischen Messungen bei geringem Überschuss von Salzsäure zunächst eine geringe Verstärkung der Fluoreszenzintensität zeigt, so lässt sich mit blossem Auge jedoch leicht feststellen, dass weiterer Zusatz von Säure die Lichtemission schwächt wie beim Anilin. Wie Monomethylanilin schwächer fluoresziert als Anilin, so zeigt auch Monomethylanthranilsäure und sein Methylester schwächere Fluoreszenz als die Anthranilsäure; Salzbildung hat hier ebensowenig einen merklichen Einfluss auf die Fluoreszenzintensität wie bei Monoäthylanilin. Beim Dimethylanthranilsäuremethylester ist keine oder nur äusserst geringe Fluoreszenz zu beobachten, der schwächende Einfluss des Carboxyls ist hier am deutlichsten merklich. Das Chlorhydrat zeigt jedoch eine enorme, im sichtbaren gut kontrollierbare Verstärkung der Emission. Diese Verstärkung war beim Dimethylanilinchlorhydrat, wenn auch in schwächerm Masse, zu beobachten.

Interessant ist das Verhalten des dem Ester (I) isomeren *o*-Benzbetains (II):

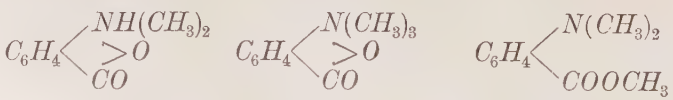


(I) (II)

Das *o*-Benzbetain zeigt eine sehr schwache Fluoreszenz, wie sie auch beim Phenyltrimethylammoniumchlorid beobachtet werden konnte. Gegenwart von überschüssiger Salzsäure bringt in beiden Fällen die Fluoreszenz fast zum Verschwinden. Diese diminoflore Wirkung ist bei der geringen Intensität aber nicht als wesentlich zu betrachten.

Die freie Dimethylanthranilsäure zeigt nun ein dem *o*-Benzbetain und nicht seinem Methylester analoges Verhalten. Salzsäure bewirkt hier nicht eine solch starke Zunahme der Fluoreszenzintensität wie beim Ester, die Intensität bleibt fast unverändert.

Hieraus lässt sich der Schluss ziehen, dass der freien Dimethylanthranilsäure eine analoge Struktur zukommt wie dem *o*-Benzbetain. Eine geringe Verschiedenheit der beiden Fluoreszenzspektra erklärt sich vermutlich dadurch, dass in dem einen Falle Wasserstoff, im andern Methyl mit dem Stickstoff in Beziehung steht.



Säure, Betain, Ester.

Die kürzlich veröffentlichten[1]) Absorptionskurven dieser Verbindungen beweisen selbständig dieselbe Annahme. Es sei darauf hingewiesen, dass hier wohl einer der ersten Fälle vorliegt, in dem die Fluoreszenzerscheinungen die Struktur einer Verbindung eindeutig festzustellen gestatten.

Stellung der Gruppen zueinander.

Der Einfluss, den die räumliche Entfernung der Substituenten auf die Fluoreszenzerscheinungen ausübt, lässt sich noch nicht in gesetzmässiger Weise feststellen, da das für die Ultraviolettfluoreszenz gesammelte Beobachtungsmaterial nicht ausreichend genug erscheint; eine allgemeine Diskussion der anscheinend verwickelten Erscheinungen soll deshalb nach Abschluss einer andern Untersuchung auf später verschoben werden. In einigen Fällen scheint tatsächlich die räumliche Verteilung der Gruppen besonders Fluoreszenz begünstigend (auxoflor) zu wirken, wodurch natürlich ebenfalls Abweichungen vom additiven Verhalten (vgl. S. 11) bedingt werden, die vielleicht in Kauffmanns Sinne durch eine Änderung des Benzolzustandes zu deuten sind. Ob aber der von Kauffmann[2]) für die sichtbare Fluoreszenz aufgestellte Verteilungssatz der Auxochrome, nachdem die Auxochrome, z. B. zwei Hydroxylgruppen in *p*-Stellung, sich begünstigen, in andern Stellungen hemmen, allgemeine Gültigkeit besitzt, scheint mit Rücksicht auf die Messungen von Stark und Steubing[3]) bei den isomeren Dioxybenzolen noch zweifelhaft, wo sich die *p*-Verbindung von den Isomeren lediglich dadurch unterscheidet, dass ihre Fluoreszenzbande weiter nach Rot verschoben ist. Die ausschliessliche Betrachtung sichtbarer Fluoreszenz kann aber zu den gröbsten Täuschungen Anlass geben, wie die nach Starks Entdeckung der ultravioletten Fluoreszenz des Benzols notwendig gewordene Revision aller diesbezüglich aufgestellten Regeln zur Genüge dartut. Dass bisweilen auch das Absorptionsspektrum durch die Stellung der Gruppen beeinflusst wird, so dass der *p*-Substitution eine bevorzugte Rolle zukommt, ist aus den Untersuchungen von Hartley[4]) sowie von Baly und Collie[4]) bekannt.

C. Substitution in der Seitenkette.

Allgemein hat sich ergeben, dass, sobald ein Substituent in eine gesättigte Seitenkette und nicht in den Kern tritt, die bathoflore Wirkung

[1]) Ley und Ulrich loc. cit. S. 8.
[2]) Fluoreszenz und chemische Konstitution, S. 35 und 89, loc. cit. S. 1.
[3]) Physik. Zeitschr. **9**, 481 (1908).
[4]) Loc. cit., S. 2 u. 5.

selbst der in diesem Sinne am stärksten wirkenden Gruppen fast völlig verschwindet. Fast alle untersuchten Substanzen fluoreszieren in demselben Spektralbereich wie Benzol.

Auch die Absorptionserscheinungen lassen sich ganz allgemein dahin zusammenfassen[1]), dass die Absorptionsbanden bei der für die Benzolabsorption eigentümlichen spektralen Lage und entsprechenden Schichtdicken erscheinen; die Banden sind aber fast stets flacher und undeutlicher. In einzelnen Fällen kann von einer selektiven Absorption kaum mehr die Rede sein (Phenylessigsäure, Benzylalkohol). Nur die auxo-, bzw. diminoflore Wirkung der Substituenten tritt noch mehrfach, wenn auch in geschwächtem Masse zutage. Benzylalkohol und Benzylcyanid fluoreszieren stärker als Benzol, Phenylessigsäure schwächer. Salzbildung beeinflusst beim Benzylalkohol nicht mehr merklich die Fluoreszenz. Bei Phenylessigsäure bewirkt Salzbildung eine beträchtliche Zunahme der Fluoreszenzintensität; gleichzeitig zeigt die Absorptionskurve ein deutliches Band, das bei der freien Säure nur andeutungsweise zu erkennen war. Benzylchlorid zeigt keine Fluoreszenz, das Chlor hat hier eine besonders starke diminoflore Wirkung. Merkwürdigerweise zeigt Benzylamin eine sehr schwache Fluoreszenz, die durch Salzbildung verstärkt wird. Der grosse Einfluss der Amidogruppe ist in der α-Stellung von entgegengesetztem Einfluss als am Kern, eine Tatsache, auf die bei Besprechung der Chinolinfluoreszenz noch zurückzukommen sein wird.

Geringer wird der Einfluss der Substituenten bei Verlängerung der Seitenkette. Das Carboxyl verleugnet in der Hydrozimtsäure seinen diminofloren Einfluss, Salzbildung bewirkt keine Änderung der Fluoreszenzerscheinungen.

Wird in der Seitenkette die einfache Kohlenstoffbindung durch Äthylen- oder Acetylenbindung ersetzt, so treten ganz ausserordentliche Erscheinungen zutage. Zimtsäure, sowie ihr Natriumsalz haben keine Fluoreszenz, Phenylpropiolsäure fluoresziert mit mittlerer Intensität bei bedeutend längern Wellen als Benzol, das Fluoreszenzband reicht sogar ins sichtbare Spektralbereich hinein; beim Natriumsalz ist diese Fluoreszenz wiederum verschwunden. Treten zwei Substituenten in die Seitenkette, so sind wiederum bemerkenswerte Ausnahmen von der allgemeinen Regel zu verzeichnen. Mandelsäure ($C_6H_5CH.OH.COOH$) und ihr Natriumsalz fluoreszieren nicht, Phenylamidoessigsäure ($C_6H_5CH—NH_2—COOH$) hat zwei breite Fluoreszenzbanden, von denen eine bei längern Wellen liegend und ins sichtbare Spektralbereich ragend, durch Alkalizusatz

[1]) Loc. cit., S. 5.

geschwächt, durch Säurezusatz verstärkt wird. Die andere Bande im Bereich der Benzolfluoreszenz wird durch Alkali ausgelöscht, durch Säure nicht beeinflusst. Die Absorptionserscheinungen mögen hier eine beträchtliche Rolle spielen, doch ist wohl gerade bei den letztern Beispielen die gleichzeitige Anwesenheit der Hydroxyl- und Carboxyl-, bzw. Carboxyl- und Aminogruppen an einem Kohlenstoffatom der Anlass zu starker gegenseitiger Beeinflussung.

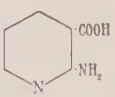
D. Verbindungen mit stickstoffhaltigem Ring.

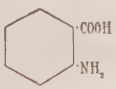
Im Anschluss an die Benzolderivate wurden auch einige heterozyklische Verbindungen und zwar der Pyridin- und Chinolinreihe untersucht.

Nach den Ansichten von Baker und Baly[1]) ist dem Pyridin eine andere Struktur zuzusprechen als dem Benzol, weil der Stickstoff wegen seiner Residualvalenzen andere optische Eigenschaften, als sie dem Benzol zukommen, bedingt.

Nach Baly ist das Pyridinchlorhydrat wiederum benzolartig konstituiert, weil hier die Residualvalenzen des Stickstoffes abgesättigt sind. Auch Kauffmann schliesst aus dem Verhalten komplizierterer Pyridinderivate[2]), dass „der Pyridinring erst, wenn die basischen Eigenschaften seines Stickstoffes abgesättigt sind, einem Benzolkern gleichwertig wird".

Es ist daher von grossem Interesse, dass weder bei Pyridin, noch seinem Chlorhydrat trotz sehr sorgfältiger Versuche eine ultraviolette Fluoreszenz zu erkennen war. Auch Stark konnte bei Pyridin keine Fluoreszenz nachweisen. Es erscheint zunächst merkwürdig, dass einzelne einfache Pyridinverbindungen nach Literaturangaben eine sichtbare Fluoreszenz zeigen. Dies gilt z. B. von der α-Aminonicotinsäure,





dem Analogen der Anthranilsäure, bei der wir ebenfalls, und zwar sowohl in alkalischer wie saurer Lösung intensive Fluoreszenz konstatieren konnten. Merkwürdigerweise zeigt nach unsern Versuchen aber auch α-Aminopyridin sichtbare Fluoreszenz; letztere Angaben möchten wir aber nur unter aller Reserve machen, wie im experimentellen Teile näher auszuführen sein wird.

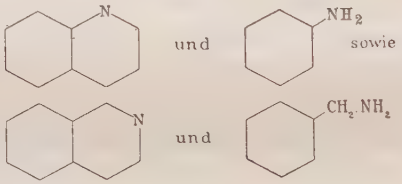
Obgleich die Versuche in der Pyridinreihe noch längst nicht abgeschlossen sind, so kann man auf Grund der Fluoreszenzerscheinungen

[1]) Baker und Baly, Journ. Lond. Chem. Soc. **91**, 1122 (1907).

[2]) Fluoreszenz und chemische Konstitution, S. 27, loc. cit., S. 1.

doch nicht mit Sicherheit behaupten, dass gerade das Ringsystem im Pyridinchlorhydrat in einem wesentlich andern Zustande sich befindet, als im Pyridin. Erst Substitution einer Amido- und Carboxylgruppe deutet durch fundamentale Änderung der Fluoreszenzerscheinungen auf eine andere Struktur des Ringes hin.

Es sei darauf hingewiesen, dass die Fluoreszenz des Chinolins durch Salzbildung abnimmt, die des Isochinolins durch Salzbildung dagegen zunimmt. Durch Absorption des erregten Lichtes in der Lösung lässt sich diese Erscheinung nicht erklären, da beide Chlorhydrate stärker absorbieren als die Basen. Vielleicht hängt diese Erscheinung damit zusammen, dass nur der im Chinolin enthaltene Benzolring die Fluoreszenzemission bedingt, der annellierte Pyridinring jedoch, als bathoflor wirkend, eine Verschiebung der Bande hervorgerufen hat. Analog dem Anilin, wo der Stickstoff am Kern sitzt, bewirkt Salzbildung am Chinolin eine Schwächung der Fluoreszenzintensität; analog dem Benzylamin, wo der Stickstoff durch Kohlenstoff vom Kern getrennt ist, ist Salzbildung von auxoflorer Wirkung; es sind somit vergleichbar:



Abweichungen von andern Beobachtungen.

Wenn auch die vorstehenden Resultate auf Messungen beruhen, die keineswegs in der wünschenswerten exakten Weise[1]), nach g . cm . sec . gemessen die absorbierte und emittierte Energie wiedergeben, so bedeuten sie doch gegenüber frühern rein qualitativen Angaben über sichtbare Fluoreszenz einen wesentlichen Fortschritt, indem der ultraviolette Spektralbereich bis $^1/\lambda = 4300$ neben dem sichtbaren Spektrum mit beobachtet, und indem bathoflore und auxoflore Wirkung der Substituenten getrennt betrachtet und möglichst quantitative Angaben über deren Grösse gemacht wurden. Es sei daher gestattet, auf einzelne Abweichungen unserer Resultate von den Kauffmannschen[2]) hinzuweisen, die allerdings ausdrücklich nur die sichtbare Fluoreszenz in Betracht ziehen.

Nach unsern Messungen zeigt die Dimethylanthranilsäure violette

[1]) Vgl. auch Stark, Phys. Zeitschr. **8**, 81 (1907).

[2]) Fluoreszenz und Konstitution, S. 37.

Fluoreszenz, die mit blossem Auge kaum wahrzunehmen ist (Kauffmann[1]) gibt an, dass Dimethylanthranilsäure stark violett fluoresziert), Anthranilsäure eine sehr starke; auch Dimethylanilin fluoresziert stärker als Anilin; wir müssen somit der Dimethylamidogruppe eine schwächere auxoflore Wirksamkeit zusprechen als der Amidogruppe.

Das Natriumsalz des Phenols fluoresziert schwächer als Phenol selbst, die auffallend starke Fluoreszenz des Natriumsalzes der Salicylsäure steht somit nicht in direkter Beziehung zu der Salzbildung am Hydroxyl, da das Natriumsalz der *o*-Methoxybenzoesäure dieselbe Zunahme der Fluoreszenzintensität gegenüber der freien Säure zeigt wie die Salicylsäure. Nach unsern Beobachtungen muss daher der *ONa*-Gruppe eine geringere auxoflore Wirksamkeit zuzusprechen sein als dem Hydroxyl.

Wir können auch nicht zugeben, dass der Rest der Akrylsäure (— *CH* = *CH* — *COOH*) besonders befähigt erscheint[2]), Fluoreszenz hervorzurufen, denn die Zimtsäure zeigt gerade keine Fluoreszenz. Dass die *o*-Aminozimtsäure eine starke violette Fluoreszenz aufweist, wird darauf zurückzuführen sein, dass die Aminogruppe die Fluoreszenzfähigkeit besonders günstig beeinflusst.

Zusammenfassung.

a. Absorptionserscheinungen.

Zusammenfassend lässt sich bemerken, dass betreffs der Absorptionserscheinungen eine ganze Reihe von Substituenten die spektrale Lage der selektiven Absorption sowie die Schichtdicken, bei denen die Banden unter konstanten Bedingungen gemessen wurden, nicht wesentlich verändern. Die Messungen Balys und seiner Mitarbeiter[3]), sowie eine Anzahl eigener Messungen beweisen, dass die typischen sieben Benzolbanden, die zwischen $1/\lambda = 3700 - 4200$ und zwischen 800 — 100 mm dicker Schicht einer 0·01-norm. Lösung bei konstanten Bedingungen beobachtet wurden, durch Substitution von Alkylgruppen und auch der Halogene zwar in ihrem Typus geändert, verschwommener und abgeflachter werden, jedoch bei annähernd denselben Schwingungszahlen und Schichtdicken erscheinen. Die Mehrzahl der übrigen Substituenten, wie Hydroxyl, Methoxyl, Carboxyl, Amido-, Mono- und Dimethylamido-, Cyan- und Nitrogruppe übt einen wesentlich stärkern Einfluss auf die selektive Benzolabsorption aus. Die Banden erscheinen bei längern Wellen und geringern Schichtdicken, als ob die Frequenz der Schwin-

[1]) Loc. cit.

[2]) Kauffmann, Fluoreszenz und chemische Konstitution, S. 39.

[3]) Baly und Collie, loc. cit. S. 5, und Baly und Ewbank, loc. cit. S. 6.

gungen abgenommen, deren „Intensität“ dagegen zugenommen habe. Die jeweilige Gestalt der Absorptionsbande, wie sie bei der angewandten Zeichenmethode zum Ausdruck kommt, hängt wohl von zu vielen Umständen, z. B. der Dämpfung der Schwingungen und der relativen und absoluten Grösse einer die selektive Absorption durch Überlagerung verschleiernden kontinuierlichen Absorption[1]) ab, um schon jetzt im Detail diskutiert werden zu können. Absättigung der an sich typisch ungesättigten Amino- und die Alkylaminogruppen mit Säure nähert, wie besonders Baly und Collie[2]) hervorgehoben haben, die Absorptionsbande der freien Base der des Benzols.

Bei Bisubstitutionsprodukten des Benzols lässt sich dieser verschiedene Einfluss der Gruppen ebenfalls nachweisen[3]).

b. Fluoreszenzerscheinungen.

Die mit der Bandenabsorption genetisch verknüpfte Fluoreszenzemission kann im allgemeinen als den selektiven Absorptionserscheinungen parallel verlaufende Erscheinung gekennzeichnet werden.

Die typisch gesättigten Gruppen, die Alkyle, bewirken eine wesentlich geringere Verschiebung der spektralen Lage der Fluoreszenz, allerdings verursachen eine grössere Anzahl von solchen Substituenten (cf. Hexamethylbenzol) eine ebensolche Verschiebung, wie sie eine ungesättigte Gruppe hervorruft.

Die Halogene schliessen sich den Alkylen in ihrer bathofloren Wirkung an. Jedoch lassen sich mit steigendem Atomgewicht hier schon grössere Verschiebungen nachweisen, bei denen eine Täuschung insofern nicht ausgeschlossen erscheint, als beim Brombenzol eine auch bei aliphatischen Bromverbindungen nachgewiesene kontinuierliche Eigenabsorption des Broms das bei kürzern Wellen erregte Fluoreszenzlicht nicht hervortreten lassen könnte.

Eine solche Schlussfolgerung ist um so naheliegender, als die flache Absorptionsbande des Brombenzols gegen die des Benzols nicht wesent-

[1]) Vergleiche dazu die interessanten Beobachtungen K. Schaefers Z. wiss. Photogr. **8**, 212 (1910), dass bei Nitraten wohl die kontinuierliche Absorption, nicht aber die selektive durch Temperatur beeinflusst wird, und dass die Tiefe des Absorptionsbandes, auf die Baly so grosses Gewicht legt, hier durch eine dem salzbildenden Metall eigene Endabsorption verändert wird. Auf Dämpfung der Schwingungen durch Einfluss des Lösungsmittels deutet die von Hartley (Proc. Roy. Soc. **80 A**, 162) gefundene Tatsache, dass Benzol in äthylalkoholischer Lösung sieben, in Dampfform dagegen gegen 80 Absorptionsbanden aufweist.

[2]) Baly und Collie, loc. cit. S. 5.

[3]) Baly und Ewbank, Journ. Chem. Soc. **87**, 1355.

lich verschoben erscheint. Dem Jod in organischer Bindung muss dagegen ein typisch ungesättiger Charakter zugesprochen werden, denn erstens deuten darauf die deutlich ausgeprägten Absorptionsbanden der untersuchten Alkyljodide und zweitens die Additionsfähigkeit des Jods im Jodbenzol (Bildung der Jodo- und Jodosoverbindungen). Wenn so den Halogenen mit steigendem Atomgewicht ein zunehmend „ungesättigter" Charakter, entsprechend der grössern bathofloren Wirksamkeit, zugesprochen werden muss, ist bei den übrigen Atomgruppen jedenfalls eine bei weitem stärkere bathoflore Wirksamkeit zu verzeichnen. In steigendem Masse verschieben die Fluoreszenzbande die typisch ungesättigten Methoxyl, Hydroxyl und die Cyangruppe, Acetyliden und Vinyl, es folgen Carboxyl, die Amino-, Mono- und Dimethylaminogruppen. Methylierung der Aminogruppe ruft nicht immer eine weitere Verschiebung hervor, wie die Daten über Mono- und Dimethylanthranilsäureester zeigen. Was die auxo-, bzw. diminoflore Wirksamkeit dieser Gruppen anbelangt, so muss hier zwischen zwei Arten unterschieden werden, und zwar schwächen, bzw. verlöschen von den untersuchten Gruppen vor allem die Nitrogruppe, sodann das Carboxyl und auch Methylierung der Aminogruppe die wahrnehmbare Fluoreszenz. Die Halogene gehören ebenfalls hierher. Die übrigen Gruppen, also Methoxyl-, Hydroxyl-, Cyan-, Vinyl-, Acetyliden- und Aminogruppen sind stark auxoflor.

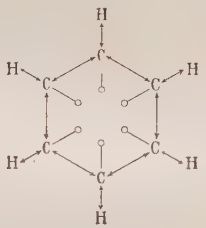
Bei den Bisubstitutionsprodukten zeigt sich ein analoger Einfluss auf die Fluoreszenz; die Wirkungen sind stärker als bei Substitution nur einer Gruppe und im allgemeinen additiv. Gleichzeitige Anwesenheit zweier ungesättigter Gruppen kann Anomalien hervorrufen.

Elektro-atomistische Betrachtungen.

Wir gehen jetzt zu einer kurzen Diskussion der Frage über, ob die Beobachtungen an der Hand atomistischer Vorstellungen einer Deutung fähig sind. Die Eigenschaft des Benzols, zu fluoreszieren, hängt jedenfalls mit dem eigenartigen Zustande zusammen, in dem das Ringsystem des Kohlenwasserstoffes sich befindet, und der sich durch unsere jetzt gebräuchlichen Strukturformeln nur schwer darstellen lässt[1]). Eine bis zu einem gewissen Grade plausible Deutung ist auf Grund atomistisch-elektrischer Vorstellungen im Sinne Starks möglich. Nach Stark[2]) kommen im Benzol nicht nur gesättigte Valenzelektronen vor, die wie in andern, z. B. aliphatischen Stoffen die Bin-

[1]) Über Versuche dazu siehe Kauffmann: Fluoreszenz und Konstitution, S. 88.
[2]) Loc. cit. S. 5.

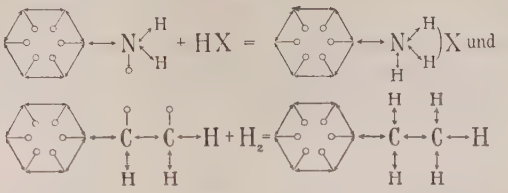
dungen der Kohlenstoffatome untereinander und mit den Wasserstoffatomen vermitteln, sondern auch „gelockerte“ Valenzelektronen des Kohlenstoffs. Letztere sind „ungesättigt“, d. h. sie wenden ihre Kraftlinien nur dem eigenen Atom zu, werden gleichzeitig aber durch die Wirkungen benachbarter Elektronen von ihren ursprünglichen Stellen auf dem Atom fortgedrängt, d. h. „gelockert“. Nach Stark beruht nun die selektive Absorption (z. B. des Benzols) unterhalb $\lambda = 0{\cdot}5\,\mu$ auf der Betätigung von gelockerten Valenzelektronen. Das gesamte Absorptionsspektrum besteht aus Banden, die nach längern Wellen laufen, und aus konjugierten, nach kürzern Wellen laufenden Banden. Die Absorption von Licht in den nach längern Wellen laufenden Banden ist von Fluoreszenz in diesen Banden begleitet. Dem Benzol wird demnach folgendes Schema zugeschrieben:



wo ⟶ die Bindung eines gesättigten Valenzelektrons, ——o die Lockerung eines Valenzelektrons darstellen soll.

Die Änderung des Benzolzustandes durch Substitution wird durch die Annahme erklärt, dass der Lockerungskoeffizient des gelockerten Elektrons des Kohlenstoffs eine Änderung erfährt; einer Vergrösserung der Lockerungskoeffizienten entspricht eine Verschiebung der Absorption nach längern Wellen. Die Lockerung kann teils so erfolgen, dass die in den Benzolkern eintretende Gruppe durch ihre Raumerfüllung, also „sterisch“ wirkt, teils dadurch, dass mit dem Substituenten noch andere gelockerte Valenzelektronen in das System eintreten und so die schon vorhandenen Elektronen beeinflussen. Letzteres ist durchwegs der Fall, wenn ungesättigte Gruppen, wie $—CO.CO—$, $—CH{=}CH_2$, $—NO$, $—NO_2$ usw., d. h. chromophore Gruppen, mit dem Benzolkern verbunden sind. Es ist vorläufig noch nicht möglich, in einzelnen Fällen zu entscheiden, wie die Lockerung der Elektronen durch Einführung von Substituenten zustande kommt, doch scheint die Annahme plausibel, dass die früher als indifferent und gesättigt bezeichneten Gruppen (CH_3, C_2H_5, Cl, Br) nur durch die Raumerfüllung, die ungesättigten (z. B. $—CH{=}CH_2$, $—C{\equiv}N$) durch den Eintritt eines Valenzelektrons

wirken. Letzteres scheint auch bei der Hydroxyl- und Aminogruppe der Fall zu sein. Dass hier nicht allein die Raumerfüllung die Lockerung bewirkt, scheint daraus hervorzugehen, dass Salzbildung den Lockerungskoeffizienten trotz Volumenvergrösserung verkleinert. Wie die Absorptions- und Fluoreszenzphänomene wahrscheinlich machen, dürfte es sich bei Reaktionen wie:



um elektro-atomistisch vergleichbare Vorgänge handeln.

Bei derartigen Zusammenhängen scheint es nicht ausgeschlossen, dass die gegen chemische Einflüsse so besonders empfindlichen Fluoreszenzerscheinungen bei einer Ausarbeitung des Valenzproblems eine Rolle spielen können.

Zum Schluss sei noch auf die interessante Tatsache hingewiesen, dass die in Frage kommenden „ungesättigten“ Gruppen von Brühl[1]) auch für besonders befähigt gehalten werden, Anomalien bei andern optischen Erscheinungen (Molekularrefraktion und Molekulardispersion) hervorzurufen.

Methodischer Teil.

A. Fluoreszenzmessungen.

Die angewandte Untersuchungsmethode war im wesentlichen die von Stark[2]) angegebene. Als Spektralapparat diente der grosse Steinheilsche Quarzspektrograph, der durch besondere Lichtstärke ausgezeichnet ist. Die Linsen haben eine Öffnung von 40 mm und eine Brennweite von 400 mm, also war die Helligkeit 1 : 10; die Dispersion war verhältnismässig sehr gross, die Länge der Spektren betrug 11 cm; sehr schwache Fluoreszenzen konnten daher trotz langer Belichtungszeit der geringen Schwärzung wegen nicht mehr erkannt werden. Doch ist zu bemerken, dass hier noch sichtbare Fluoreszenzen gemessen wurden, die mit blossem Auge kaum wahrgenommen werden konnten. Die spektrale Lage der Fluoreszenzbanden liess sich oft aber sehr genau feststellen.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 878.

[2]) Loc. cit. S. 2.

Die auf ultraviolette Fluoreszenz zu untersuchende Lösung befand sich in einem 10 cm langen Quarzreagensglas von 1 cm Durchmesser, das zur Abblendung von Reflexen von einem innerlich geschwärzten Metalltubus umgeben war. Der Tubus hatte einen 2 mm breiten Spalt, der dem Spalt des Kollimatorrohres gegenübergestellt wurde. Durch Aufstellung geeigneter Schirme wurde dafür gesorgt, dass kein direktes Licht in den Spalt gelangen konnte. Zur Fluoreszenzerregung wurde eine von der Firma Heraeus (Hanau) gelieferte Quecksilberdampflampe aus Quarz (Stativlampe), eingerichtet für eine Maximalbelastung von 110 Volt, benutzt. Bei den Versuchen betrug die Spannung etwa 80 Volt, die Stromstärke war 2·5 Amp. Die Lampe befand sich in einer Höhe von etwa 180 mm senkrecht über der Lösung, die durch eine auf dem Tubus liegende planparallele Quarzplatte vor etwaigem Einfluss des von der Lampe entwickelten Ozons geschützt wurde. Um untereinander vergleichbare Zahlen zu erhalten, wurde der Tubus in einem Stativ befestigt und Lampe und Stativ stets nach auf dem Versuchstisch angebrachten Marken aufgestellt. Die Einstellung wurde mit einer sichtbar fluoreszierenden Lösung (Eosin) mit blossem Auge vorgenommen und öfters auf photographischem Wege kontrolliert. Das Spektrum des Fluoreszenzlichtes wurde anfangs auf Kolorplatten der Firma Westendorp und Wehner, nachher auf die im violetten und ultravioletten viel empfindlichern Momentplatten derselben Firma photographiert. Die Lösung wurde bis zu einer Marke so weit in das Quarzglas eingefüllt, dass die Oberfläche mit darunter liegenden Schichten vor den Spalt kam, um Absorption des Fluoreszenzlichtes durch die Lösung möglichst zu vermeiden. Nach einer Belichtungszeit von 15 bis 30 Minuten erschienen auf der Platte zwischen den einzelnen Quecksilberlinien, die auch bei sorgfältigster Abblendung und bei sehr klaren Lösungen nicht zu vermeiden waren, die Fluoreszenzbanden. Auf Herstellung optisch leerer Lösungen wurde wegen ihrer grossen Schwierigkeit verzichtet. Das durch Staubteilchen reflektierte Quecksilberlicht war als solches durch die stets auf der Platte erscheinenden intensiven Quecksilberlinien zu erkennen, von diesen waren die breiten Fluoreszenzbanden mit Leichtigkeit zu unterscheiden. Zwar besitzt die Quecksilberlampe neben ihren sehr lichtstarken Linien, wie bekannt, ein viel schwächeres kontinuierliches Spektrum von grosser Ausdehnung, doch waren, wie Versuche am reinen Lösungsmittel bewiesen, die Reflexe nie so stark, dass hierdurch Störungen eintraten. Versuche mit andern, wenn auch lichtschwächern, so doch linienreichern Lichtquellen, wie z. B. dem Eisenbogen, ergaben keine befriedigenden Resultate, da gerade des Linienreichtums wegen die

Fluoreszenzbanden nicht sicher zu erkennen waren, und auch die Lichtstärke der Linien sehr viel geringer ist als bei der Quecksilberdampflampe. Zur genauen Feststellung der spektralen Lage der Fluoreszenzbanden wurde über und unter die Fluoreszenzaufnahmen das Spektrum des Eisenbogens photographiert. Die Ablesung geschah mit Hilfe einer Platte, auf der die Schwingungszahlen zahlreicher Linien eines Eisenbogenspektrums bezeichnet waren. Bei längerer Belichtungszeit als 30 Minuten war die Wirkung der verschiedenartigsten Reflexe schon so gross, dass eindeutige Resultate mit Sicherheit nicht mehr erzielt werden konnten. Zur Kontrolle der so gewonnenen Resultate wurden einige Substanzen mit bester Übereinstimmung mit Hilfe eines zweiten in Fig. 2 abgebildeten Apparates gemessen. Um an der zylindrischen Fläche des Quarzglases auftretende eventuelle Störungen zu beseitigen, wurde ein Gefäss von nachstehender Form benutzt (vgl. Fig. 3).

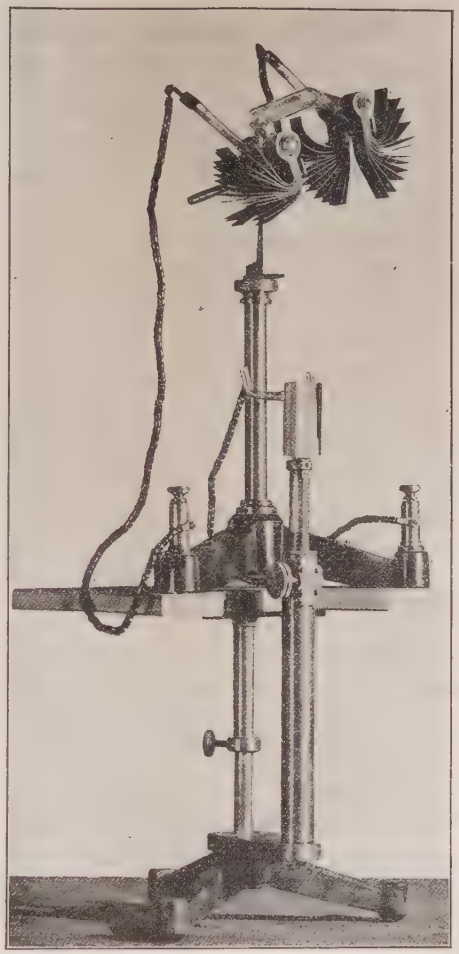


Fig. 2.

Ein kurzes, dickwandiges Reagensglas wird der Länge nach aufgeschliffen und auf die Schlifffläche eine planparallele Quarzplatte gekittet. Ebenso kann auch die obere Öffnung verschlossen werden. An

der Rückwand des Glases sind zwei aufgebogene Ansatzröhren angeschmolzen, damit auch Dämpfe durchgeleitet und so auf Fluoreszenz untersucht werden können. Um Reflexe an der Rückwand des Glases und etwaige Fluoreszenz desselben abzublenden, wurde ein gebogenes, platiniertes Platinblech in die Lösung gebracht. Durch vorgesetzte Blenden können beliebige Teile der Lösung vor den Spalt des Spektrographen gebracht werden. Dieses Gefäss wird in einem genau passenden Metallgestell untergebracht, welches mittels einer Mikrometerschraube senkrecht verstellt werden kann; auf diese Weise lässt sich auch die Abnahme des Fluoreszenzlichtes in tiefern Schichten der Lösung auf das genaueste verfolgen. Am Stativ ist, wie aus der Abbildung ersichtlich, ein verstellbarer Tisch befestigt, auf dem die Lampe auf eingeschraubten Marken steht. Derart lässt sich die Einstellung genauer rekonstruieren, da der neue Apparat allein und nicht mehr Lampe und Gefäss gesondert auf dem Versuchstisch in bestimmte Lage zum Spektroskop gebracht werden muss. Die so gewonnenen Resultate decken sich vollkommen mit den auf die frühere Weise gemessenen Zahlen, es konnte jedoch infolge der fehlenden Zerstreuung an der Zylinderfläche des Quarzglases die Belichtungszeit wesentlich verkürzt werden. In den weiter folgenden Tabellen sind jedoch alle Zahlen, mit sehr wenig Ausnahmen, mit den Reagensglasversuchen gewonnen, und sie beziehen sich auf eine Belichtungszeit von 30 Minuten auf „Moment"-Platten.

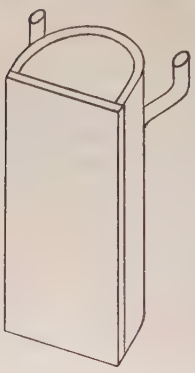


Fig. 3.

Um die Helligkeitsverteilung im Fluoreszenzspektrum zu messen, bedarf es neben einer genauen Kenntnis der photographischen Empfindlichkeit der Platte für verschiedene Spektralbereiche einer genauen photometrischen Schwärzungsmessung, die immerhin noch auf Schwierigkeiten stösst, da sich bisweilen die Intensität des Fluoreszenzlichtes schnell mit der Wellenlänge ändert und deshalb sehr schmale Streifen der Spektren zu photometrieren sind. An Stelle dessen wurde durch subjektiven Vergleich der maximalen Schwärzung der Platten die Reihenfolge der Fluoreszenzintensitäten geschätzt und dieselben zahlenmässig ausgedrückt. In Kolumne 4 der Tabellen finden sich diese geschätzten Intensitäten des Fluoreszenzlichtes in Zahlen von 1—25; mit 1 wurden die schwächsten, eben noch wahrnehmbaren Schwärzungen bezeichnet, $J = 10$ entspricht dem Benzol, $J = 20$ dem stark fluoreszierenden Anilin; noch stärker geschwärzte Platten lassen sich mit blossem Auge

nur schwer unterscheiden, es war aber doch in einzelnen Fällen möglich, weitere Unterschiede zu verfolgen, wie bei β-Naphtylamin $J = 25$.

Die Festlegung des Maximums der Fluoreszenz war in einzelnen Fällen von Interesse; zu dem Zwecke wurde eine Serie von Aufnahmen mit abnehmender Belichtungszeit ausgeführt; bei der kürzesten Belichtung, die überhaupt noch eine Schwärzung der Platte hervorrief, konnte der betreffende Punkt mit befriedigender Genauigkeit erkannt werden. Dabei ist natürlich auch die Voraussetzung gemacht, dass die spektrale Empfindlichkeit der Platte in der Ausdehnung der Fluoreszenzbanden sich nicht wesentlich verändert.

Die Konzentration der Lösungen war bei den Fluoreszenzmessungen 0·005-norm. Wie Versuche zeigten, schien dies die geeignetste Konzentration für Stoffe wie Benzol, Phenol und Anilin. Bei grössern Konzentrationen wurde das Fluoreszenzlicht durch Absorption innerhalb der Lösung stark geschwächt, bei verdünntern Lösungen war die Intensität des ausgestrahlten Fluoreszenzlichtes geringer, da die Anzahl der emittierenden Moleküle abnahm. Für andere Stoffe mag diese Konzentration nicht die beste, d. h. das Optimum an Fluoreszenzlicht gebende gewesen sein; es wurde aber, um vergleichbare Zahlen zu erhalten, stets mit äquimolekularen Lösungen gearbeitet.

Als Lösungsmittel diente Äthylalkohol, in wenigen speziell erwähnten Fällen wurde wegen der Unlöslichkeit der Substanz in Alkohol, Wasser, bzw. Gemische von Alkohol und Wasser angewandt. Es besteht kein Zweifel, dass das Lösungsmittel einen Einfluss auf die Natur des ausgestrahlten Fluoreszenzlichtes ausübt; auch chemische Beziehungen zwischen Lösungsmittel und gelöster Substanz spielen wohl eine grosse Rolle, daher ist es fraglich, ob alle Stoffe wirklich in übereinstimmendem Zustande untersucht wurden, und bei Schlussfolgerungen wird man sich die verschiedenen Einschränkungen stets zu vergegenwärtigen haben. Die angeführten Zahlen beziehen sich nur auf 0·005-norm. alkoholische Lösungen bei Zimmertemperatur und sind erhalten bei bestimmten, aber übereinstimmenden Versuchsbedingungen.

Kleine Abweichungen der Starkschen Messungen[1]) von den vorliegenden sind auf verschiedene Versuchsbedingungen zurückzuführen, im allgemeinen ist die Übereinstimmung als durchaus zufriedenstellend zu bezeichnen. Zur Untersuchung der Salzlösungen der aromatischen Säuren, Phenole und Amine wurde die alkoholische Lösung der freien Säuren usw. mit der berechneten Menge einer titrierten Natriumäthylatlösung, bzw. alkoholischer Salzsäure versetzt. In den Tabellen geben

[1]) Loc. cit.

die sub. 2 angeführten Zahlen das Molekularverhältnis von zugesetzten Natriumäthylat, bzw. Salzsäure zur gelösten Substanz. S. 39, Tabelle 5, Nr. 20 bedeutet Phenol + 5 *HCl*, dass die Lösung an Phenol 0·005-norm., an Salzsäure 5 . 0·005-norm. = 0·025-norm. sei.

B. Absorptionsmessungen.

Wie die Daten über die Fluoreszenzerscheinungen, so sind auch die Angaben über selektive Absorption nur qualitativ. Der Mangel einer handlichen photometrischen Messmethode im ultravioletten Teile des Spektrums macht sich sehr fühlbar.

Die von den Verfassern in bekannter Weise[1]) neu gemessenen Absorptionen der Stoffe im Ultraviolett sind in Fig. 5 bis 26 dargestellt. Einzelne schon bekannte Kurven sind des bessern Vergleiches wegen reproduziert worden, andere sind in den angeführten Originalarbeiten zu finden. In den Tabellen findet sich unter Kol. 5 eine Angabe der Schwingungszahlen, zwischen denen selektive Absorption beobachtet wurde. Es erschien auch wünschenswert, ein ungefähres Mass für die Intensität der selektiven Absorption anzuführen. Zu dem Zwecke finden sich in Kol. 6 die Schichtdicken einer 0·001-norm. Lösung, zwischen denen selektive Absorption in Gestalt von Banden sich zeigte. Fig. 4 verdeutlicht die Bedeutung der in Kol. 5 und 6 angegebenen Zahlen. *A* und *B* sind die Schwingungszahlen unter 5, *a* und *b* die Schichtdicken in Millimeter, die sich in Kol. 6 finden.

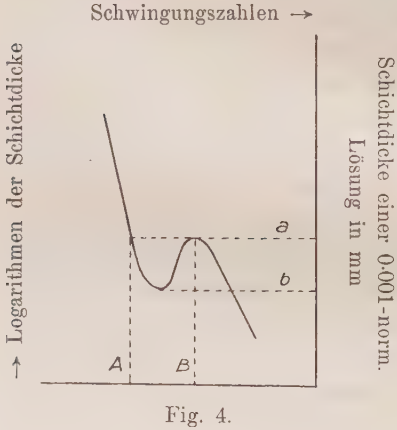


Fig. 4.

Um einwandfreie Resultate zu erzielen, wurde auf möglichst grosse Reinheit der Präparate besondere Rücksicht genommen. Die grösstenteils von Kahlbaum bezogenen Präparate wurden nochmals durch Umkristallisieren, bzw. Fraktionieren bis zum konstanten Schmelz-, bzw. Siedepunkt gereinigt. Verunreinigungen, die absorbierend das ausgestrahlte Fluoreszenzlicht schwächen oder selbst fluoreszieren, werden kaum die angeführten Resultate beeinflusst haben, da bei schwer zu reinigenden, auch auf pyrogenem Wege erhaltenen Substanzen stets

[1]) Vgl. Ley loc. cit. und Schaefer loc. cit.

zwei verschiedene Fraktionen untersucht wurden. Grosse Schwierigkeit bereitete die Zersetzlichkeit einiger Substanzen im Licht, speziell bei Belichtung mit ultravioletten Strahlen grosser Intensität. Jodhaltige Verbindungen und *p*-Chloranilin färbten sich sogar sichtlich während halbstündiger Belichtung mit der Quecksilberdampflampe, so dass hier die Resultate zweifelhaft sind. Bei vielen aromatischen Substanzen ist eine Lichtzersetzlichkeit schon früher beobachtet worden. In einzelnen Fällen wurden länger belichtete Lösungen in bezug auf ihre Fluoreszenz- und Absorptionserscheinungen verglichen. Auf Einzelheiten soll bei Besprechung des Materials näher eingegangen werden. Im allgemeinen wurde stets mit frisch bereiteten Lösungen gearbeitet, die bis zur Belichtung im Apparat im Dunkeln aufbewahrt wurden. Viele Präparate verdanken wir der Liebenswürdigkeit einiger Fachgenossen, eine Anzahl ist für vorliegenden Zweck mit besonderer Sorgfalt hergestellt worden, diesbezügliche Hinweise befinden sich im speziellen Teile.

Die Absorptionsmessungen sind an demselben Spektrographen wie die Fluoreszenzmessungen ausgeführt worden. Den sorgfältigen Messungen Balys und seiner Mitarbeiter verdanken wir eine grosse Menge Material.

Im nachfolgenden Teil sind die Versuchsergebnisse nach verschiedenen Gruppen geordnet wiedergegeben. Der Einteilung der Benzolderivate liegt der chemische Charakter ihrer Substituenten zugrunde.

In den Tabellen finden sich in Kol. 2 die mit laufender Nummer (Kol. 1) versehenen untersuchten Substanzen. Kol. 3 gibt die Schwingungszahlen zwischen denen Fluoreszenzlicht als Schwärzung auf der Platte bei 30 Minuten Belichtungszeit erkannt wurde. Betreffs der Genauigkeit sei bemerkt, dass das Ende der Fluoreszenzbande nach kürzern Wellen hin stets mit grösserer Schärfe zu erkennen war; nach längern Wellen hin war fast immer ein allmähliches Abnehmen der Intensität zu beobachten, so dass die angeführten Zahlen an dieser Stelle auf keine grosse Genauigkeit Anspruch erheben können, für relative Vergleiche dürften sie jedoch den Tatsachen Rechnung tragen.

Spezieller Teil.

1. Kohlenwasserstoffe.

In Tabelle 1 sind die Daten über die untersuchten Substanzen zusammengestellt. Benzol, Toluol und Naphtalin sind auch von Stark[1]) untersucht worden; es besteht eine völlig befriedigende Übereinstim-

[1]) Loc. cit.

mung zwischen unsern Messungen trotz der nicht genau übereinstimmenden Versuchsbedingungen; es konnte daher von einer Wiederholung der Starkschen Fluoreszenzmessungen der Xylole sowie einiger Tri- und Tetramethylbenzole abgesehen werden, zumal diese Substanzen keine prinzipiell neuen Erscheinungen bieten.

Tabelle 1.

1	2	3	4	5	6
Nr.	Untersuchte Substanz	Fluoreszenz in $^1/_\lambda$	Intensität d. Fluoresz.	Selektive Absorption in $^1/_\lambda$	Selektive Absorption zwischen Schichtdicken (in mm) einer 0·001-norm. Lösung
1	Benzol	3225—3736	10	3680—4250	3000—80[1])
2	Toluol	3050—3720	17	3680—4250	500—60
3	Äthylbenzol	3000—3740	17	3680—4250	500—60
4	Propylbenzol	3080—3700	17	3680—4250	500—60
5	Styrol	2740—3420	14	3420—4150	80—1
6	Phenylacetylen	2450—3550	10	3540—4100	170—1
7	Naphtalin	2655—3190	16	3080—4200	12000—60[2])
8	Hexamethylbenzol	3100—3470	4	3520—4020	400—12

Hexamethylbenzol wurde dieser Reihe angeschlossen. Phenylacetylen wurde aus Phenylpropiolsäure durch Erhitzen gewonnen und sorgfältig gereinigt. Eine weitere fraktionierte Destillation rief keine Veränderung der Fluoreszenzerscheinungen hervor. Die allgemeine Wirkung der Alkylsubstitution auf die Fluoreszenzerscheinungen des Benzols ist im allgemeinen theoretischen Teil besprochen worden, die Einzelheiten sind aus der Tabelle ersichtlich.

Hervorgehoben sei noch, dass bei keinem der alkylsubstituierten Benzole die schmalen Einzelbanden der Fluoreszenzemission nachgewiesen werden konnten[3]). Bemerkenswert ist ferner, dass die dreifache Bindung der Acetylidengruppe eine schwächere bathoflore Wirkung hat als die Doppelbildung des Vinyls. Demnach ist Vinyl wahrscheinlich ungesättigter als Acetyliden, worauf auch refraktometrische Messungen hinweisen[4]). Parallel damit bewirkt, wie die Kurven (Fig. 5) erkennen

[1]) 4 Fluoreszenzbanden, 7 Absorptionsbanden.

[2]) 9 Fluoreszenzbanden, 4 Absorptionsbanden.

[3]) Nach bisher unveröffentlichten neuern Untersuchungen zeigt Methylnaphtalin Fluoreszenz in Form einer Reihe von Einzelbanden.

Da Naphtalin eine fast linienartige Fluoreszenzemission zeigt, ist wohl anzunehmen, dass im Naphtalinring die einzelnen Schwingungen weniger gedämpft sind als im Benzolring. Die Dämpfung der Schwingungen, die wahrscheinlich einem Verschwimmen der Linien in breiten Banden zugrunde liegt, wird auch durch Alkylierung und überhaupt Substitution bewirkt; bei Benzolderivaten ist die Alkylierung ausreichend, um die vier Einzelbanden in eine zu vereinigen.

[4]) Brühl, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 878.

lassen, eine Einführung der Acetylidengruppe in das Benzol eine geringere Verschiebung der Absorptionsgrenze als Vinyl. Die Absorptionsverhältnisse der untersuchten Substanzen sind grösstenteils von Baly[1]) und seinen Mitarbeitern gemessen worden. Speziell bei Benzol können wir eine völlige Übereinstimmung unserer Messungen mit denen Balys konstatieren, so dass von einer Publikation der Messungen abgesehen werden kann.

Die Absorption des Styrols wurde neu gemessen; sie zeigt einige Abweichungen von den Messungen Balys und ist daher in Fig. 5 wiedergegeben. Es sei darauf hingewiesen, dass bei dieser Substanz sowie beim Phenylacetylen es schwer zu entscheiden ist, ob die ge-

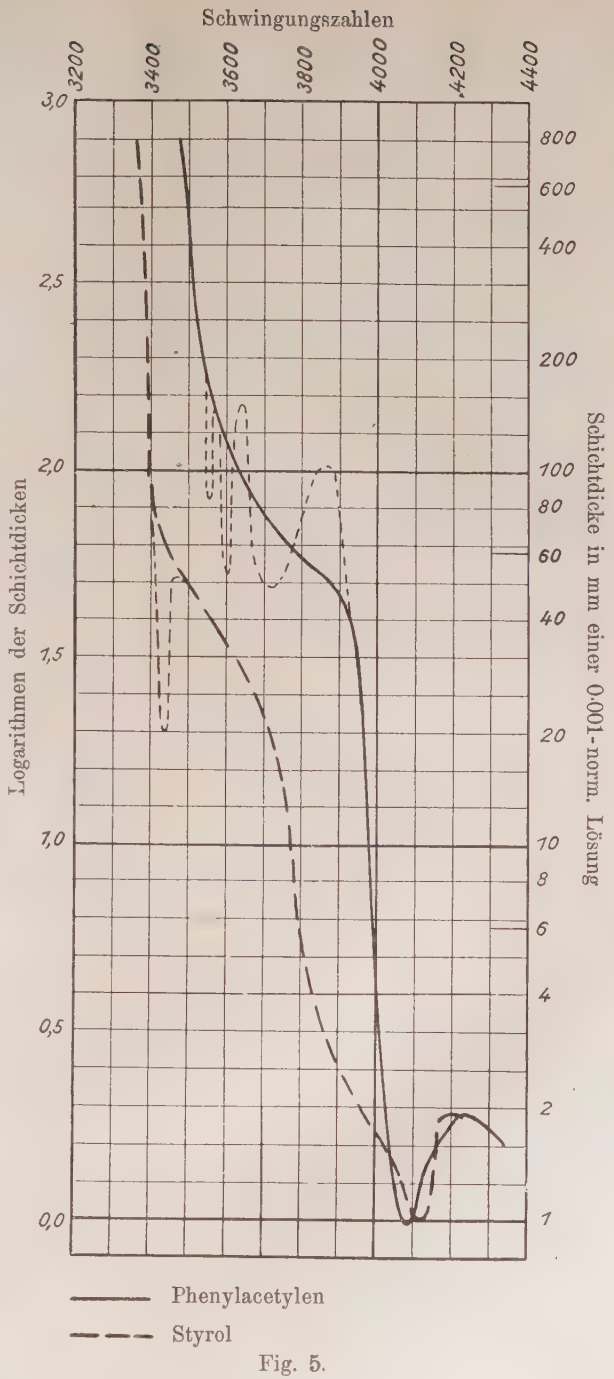


Fig. 5.

[1]) Loc. cit. S. 5, ferner Journ. Lond. Chem. Soc. **93** 1902.

strichelt gezeichneten schmalen Banden als wirklich vorhanden anzusehen sind, denn es erscheint möglich, dass sie durch Inkontinuität des Eisenbogenlichtes vorgetäuscht werden; im fraglichen Gebiet sind die Eisenlinien besonders schwach gegen die benachbarten Linien, die im Gebiete anscheinend grösserer Durchlässigkeit liegen.

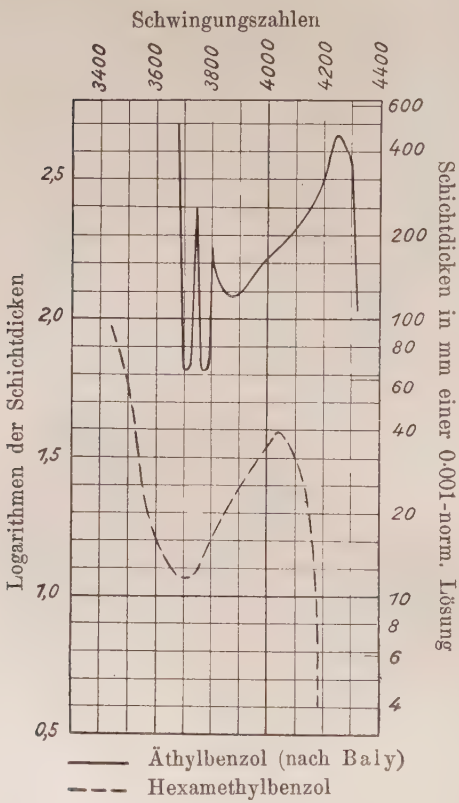


Fig. 6.

Es ist dieses ein prinzipieller, schon mehrfach[1]) betonter Fehler der Methode, der sich allerdings durch Anwendung anderer Linienspektren umgehen lässt, die im fraglichen Gebiete eine zweckmässigere Linienverteilung aufweisen als das Eisenspektrum. In diesem speziellen Falle wurde von der Ausführung dieser sehr mühsamen und zeitraubenden Korrektion abgesehen, da die Existenz der schmalen Banden nicht wesentlich erschien, um die Fluoreszenzerscheinungen zu deuten; sie müssen vorläufig in Zweifel gezogen werden. Die Fluoreszenzbanden liegen in allen Fällen in nächster spektraler Nähe der Absorptionsbanden.

Die auffällige Eigentümlichkeit, dass Substitution des ersten Methyls Verstärkung der Fluoreszenzemission, weitere Substitution von Methylgruppen eine Schwächung der Fluoreszenz hervorruft (Hexamethylbenzol), kann nicht darauf zurückgeführt werden, dass Toluol bei grössern Schichtdicken, bzw. Konzentrationen durchlässiger ist als Benzol.

Nachfolgende Tabelle 2, in der das Sichtbarwerden der Eisenlinien auf dem Photogramm bei gleichen Bedingungen nach spektraler Lage und wechselnder Schichtdicke einer alkoholischen Normallösung beider Substanzen gegeben ist, zeigt die deutliche bathochrome Wirkung des Methyls.

[1]) K. Schaefer, loc. cit., S. 20 und Ley und Ulrich, loc. cit., S. 8.

Tabelle 2.

Schichtdicke in mm einer 1-norm. Lösung	Benzol $^1/\lambda$	Toluol $^1/\lambda$
100	3648	3553
40	3667	3570
20	3685	3593
10	3695	3608
4	3701	3640
2	3721	3655

Die Absorptionskurve des Hexamethylbenzols (siehe Fig. 6), neben der die von Baly und Collie[1]) gemessene Kurve des Toluols gezeichnet ist, bringt den Einfluss der sechs Methyle auf die selektive Absorption zur Darstellung.

2. Halogenverbindungen.

Die Resultate der in Tabelle 3 angeführten untersuchten Verbindungen sind bereits im allgemeinen Teil ausführlich besprochen worden.

Tabelle 3.

Laufd. Nr.	Untersuchte Substanz	Fluoreszenz in $1/\lambda$	Intensität der Fluoreszenz	Selektive Absorption in $1/\lambda$	Selektive Absorption zwischen Schichtdicken (in mm) einer 0·001 n.-Lös.	Bemerkungen
9.	Fluorbenzol	3100—3700	10	3700—4250	400—12	3 Abs. Bd.
10.	Chlorbenzol	2900—3650	7	3650—4250	900—100	2 „ „
11.	Brombenzol	2650—3450	5	3670—4150	100	1 flach. B.
12.	Jodbenzol	—	—	3700—4150	40	1 Knick
13.	Quecksilberdiphenyl	2740—3450?	5?	3700—4150	40—20	1 schm. B.
14.	*p*-Dichlorbenzol	ca. 2770—3470	4	3500—4080	400—50	
15.	*p*-Dibrombenzol	—	—	3520—3950	120—60	1 Knick
16.	*o*-Chlortoluol	2700—3550	6	3600—4250	500—60	
17.	*p*-Chlortoluol	3000—3550	5	3550—4200	350—25	

Bezüglich der Fluoreszenzerscheinungen des Jodbenzols ist noch die experimentelle Schwierigkeit hervorzuheben, dass bei längerer Belichtung mit Quecksilberlicht die Lösung durch schwache Gelbfärbung geringe Jodabscheidung anzeigte. Diese zersetzte Lösung zeigte bei unserer Messmethode keine Unterschiede in der Absorption im ultravioletten Teil des Spektrums, in dem Fluoreszenz zu erwarten war. Obgleich im violetten Spektralgebiet durch Gelbfärbung eine deutlich verstärkte Absorption zu verzeichnen ist, ist dieses Verhalten der Lösung nicht verwunderlich, da Jod in alkoholischer Lösung (vgl. Fig. 9) ein sehr intensives Band im Violetten bei grosser Durchlässigkeit im Ge-

[1]) Loc. cit., S. 5.

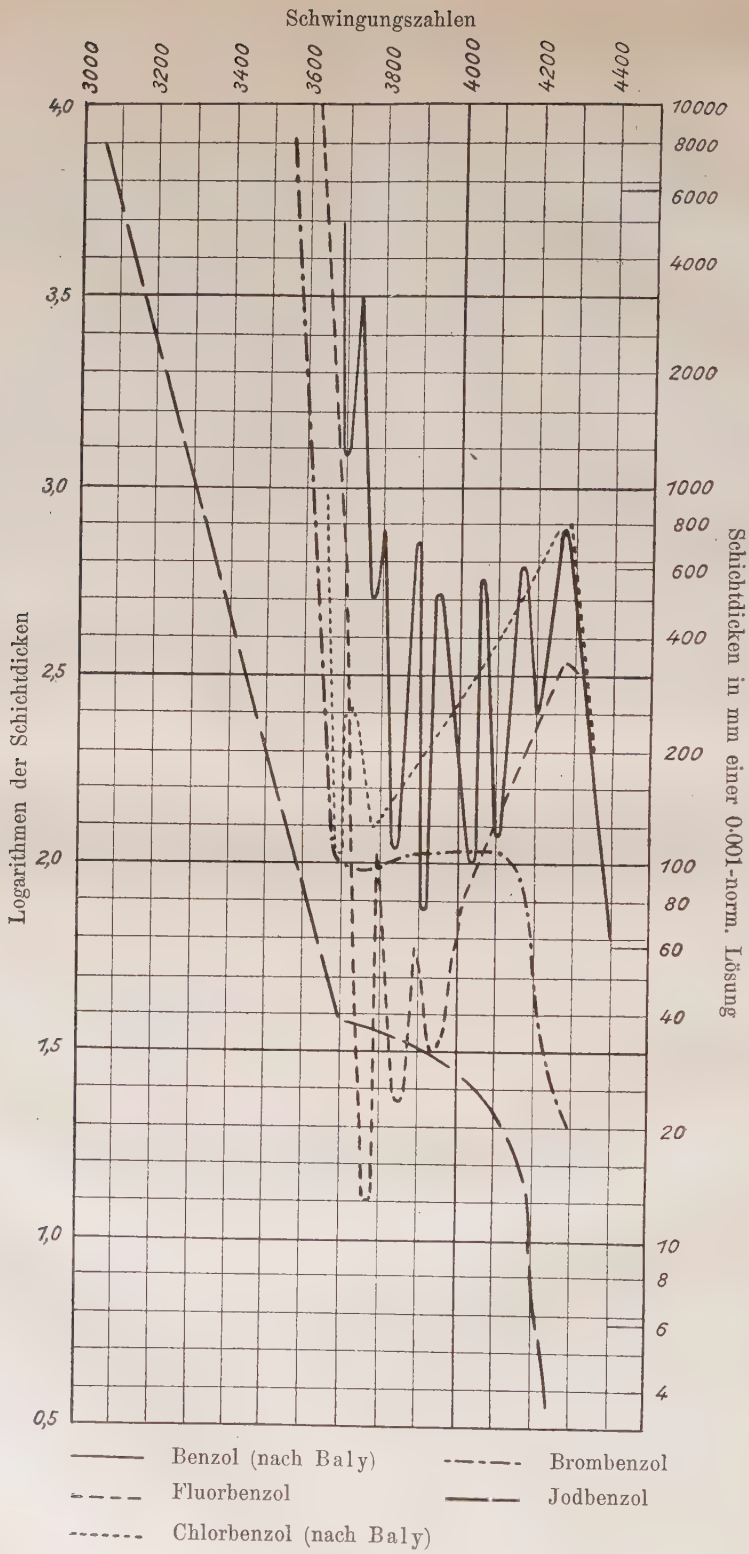

Schwingungszahlen
3000
3200
3400
3600
3800
4000
4200
4400
4,0
3,5
3,0
2,5
2,0
1,5
1,0
0,5
Logarithmen der Schichtdicken
10000
8000
6000
4000
2000
1000
800
600
400
200
100
80
60
40
20
10
8
6
4
Schichtdicken in mm einer 0·001-norm. Lösung
Benzol (nach Baly)
Fluorbenzol
Chlorbenzol (nach Baly)
Brombenzol
Jodbenzol

Fig. 7.

biete kürzerer Wellen besitzt. Fig. 7 gibt die Absorptionsverhältnisse der vier Halogenbenzole zugleich mit der Schwingungskurve des Benzols wieder. Die Kurven des Benzols und des Chlorbenzols sind der Arbeit von Baly und Collie[1]) entnommen und zum Vergleich mit angeführt worden.

Da bei Fluorbenzol Verunreinigung durch geringe Mengen Benzol zu befürchten war[2]), wurde dieser Stoff aus zwei verschiedenen Fabriken (König in Leipzig-Plagwitz und de Haën in Hannover) bezogen, jedes Präparat mit der grössten Sorgfalt mehrfach fraktioniert und eine aus grösserer Menge erhaltene scharf siedende Mittelfraktion der beiden Präparate und verschiedener Fraktionierungen gesondert auf Fluoreszenz und Absorption untersucht. Die Ergebnisse waren völlig übereinstimmend.

Die Absorption des Brombenzols (Fig. 7) ist auch von Baly gemessen worden, jedoch stimmen unsere Messungen nicht völlig mit denen Balys überein, letzterer gibt nur einen Knick der Absorptionskurve an, in der Art, wie es beim Jodbenzol gefunden wurde. Nach unsern Messungen zeigt sich eine sichere Andeutung einer Bande, was mit dem Vorhandensein der wenn auch schwachen Fluoreszenz nach der Starkschen Theorie in Einklang steht.

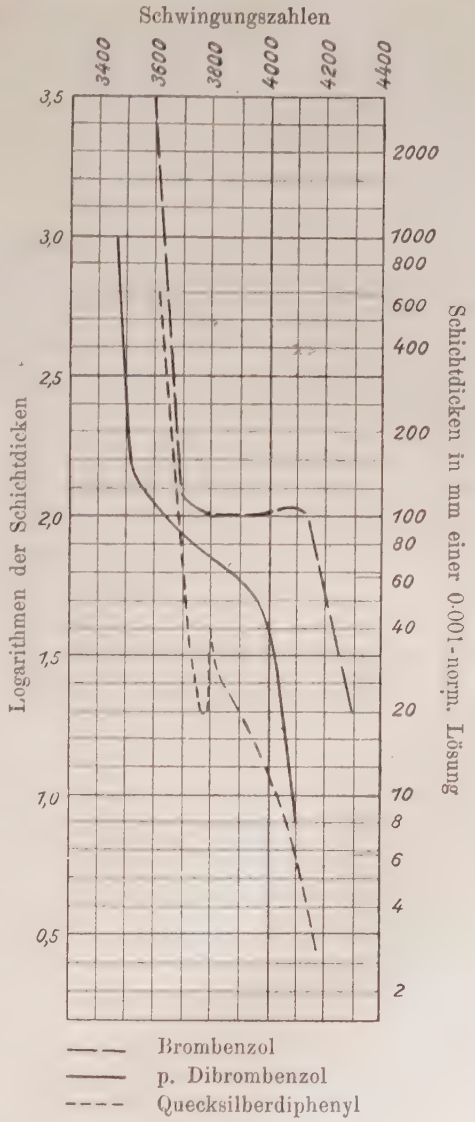


Fig. 8.

[1]) Loc. cit., S. 5.

[2]) Der Siedepunkt des Benzols (80°) liegt nahe dem des Fluorbenzols (85°).

Das nicht fluoreszierende *p*-Dibrombenzol hat eine viel geringere selektive Absorption als Brombenzol (Fig. 8).

Diese Erscheinung könnte einer Überlagerung einer dem Brom in organischen Verbindungen eigenen kontinuierlichen Absorption in dem in Frage kommenden Spektralgebiet zugesprochen werden, denn Bromäthyl absorbiert in 0·1-norm. Konzentration und 60 mm Schichtdicke bei unsern Versuchsbedingungen alle kürzern Eisenlinien als $1/\lambda = 4005$. Ausserdem ist diese Lösung schon bei 3 mm Schichtdicke völlig durchlässig für das untersuchte Gebiet bis $1/\lambda = 4300$. Dieses relativ starke Abnehmen der Durchlässigkeit mit wachsender Schichtdicke lässt darauf schliessen, dass auch im Gebiete der zu erwartenden Fluoreszenz $1/\lambda < 3500$ die Eigenabsorption des an Benzol gebundenen Broms eine Absorption des Fluoreszenzlichtes hervorrufen kann. Fig. 9 zeigt die Absorptionskurven einiger untersuchter aliphatischer Jodverbindungen neben der Kurve des Jodbenzols und des Jods in alkoholischer Lösung. Jodäthyl[1]) zeigt, wie schon im allgemeinen Teil erwähnt wurde, eine breite Absorptionsbande im Spektralbereich, in dem auch Benzol selektiv absorbiert.

Da dem Äthyl keine grosse Eigenabsorption zuzusprechen ist (andere Äthylverbindungen wie Äthylalkohol zeigen in diesem Spektralgebiet eine grosse Durchlässigkeit), so schien die Frage von Interesse, ob der Mangel einer ausgesprochenen selektiven Absorption beim Jodbenzol lediglich auf die Tatsache zurückzuführen ist, dass die dem Benzolring und dem Jod in organischen Verbindungen eigene Bandenabsorption derart sich übereinander lagert, dass ein Verschwinden der selektiven Absorption nur vorgetäuscht wird, was bei nahe aneinander liegenden Banden wohl möglich erscheint, wie Fig. 10 verdeutlicht. *A* und *B* sind die Absorptionskurven zweier Stoffe, jeder für sich gemessen. Die Absorptionskurve der Mischung von *A* und *B* stellt rein additiv die Resultante der beiden Absorptionskurven *A* und *B* dar und weist nun den bei Jodbenzol so typischen „Knick" auf.

Eine Mischung von Jodäthyl und Benzol zeigte nun eine Absorptionskurve, die mit der für Jodäthyl angegebenen völlig identisch ist, so dass auf ihre Wiedergabe verzichtet werden kann. Tabelle 4 ver-

[1]) Es verdient hervorgehoben zu werden, dass Jodion nicht selektiv absorbiert; die Verhältnisse sind hier somit gerade umgekehrt wie bei den Nitraten (vgl. K. Schaefer, loc. cit., S. 20), wo NO_3-Ion selektiv, NO_3CH_3 jedoch kontinuierlich absorbiert. Während des Druckes der Arbeit erschien eine Abhandlung über die Absorption organischer Jodverbindungen von C. R. Crymble, A. W. Stewart u. R. Wright [Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 1183 (1910)]. Wir behalten uns vor, nach Beendigung weiterer bereits begonnener Versuche über das gleiche Thema auf die Arbeit zurückzukommen.

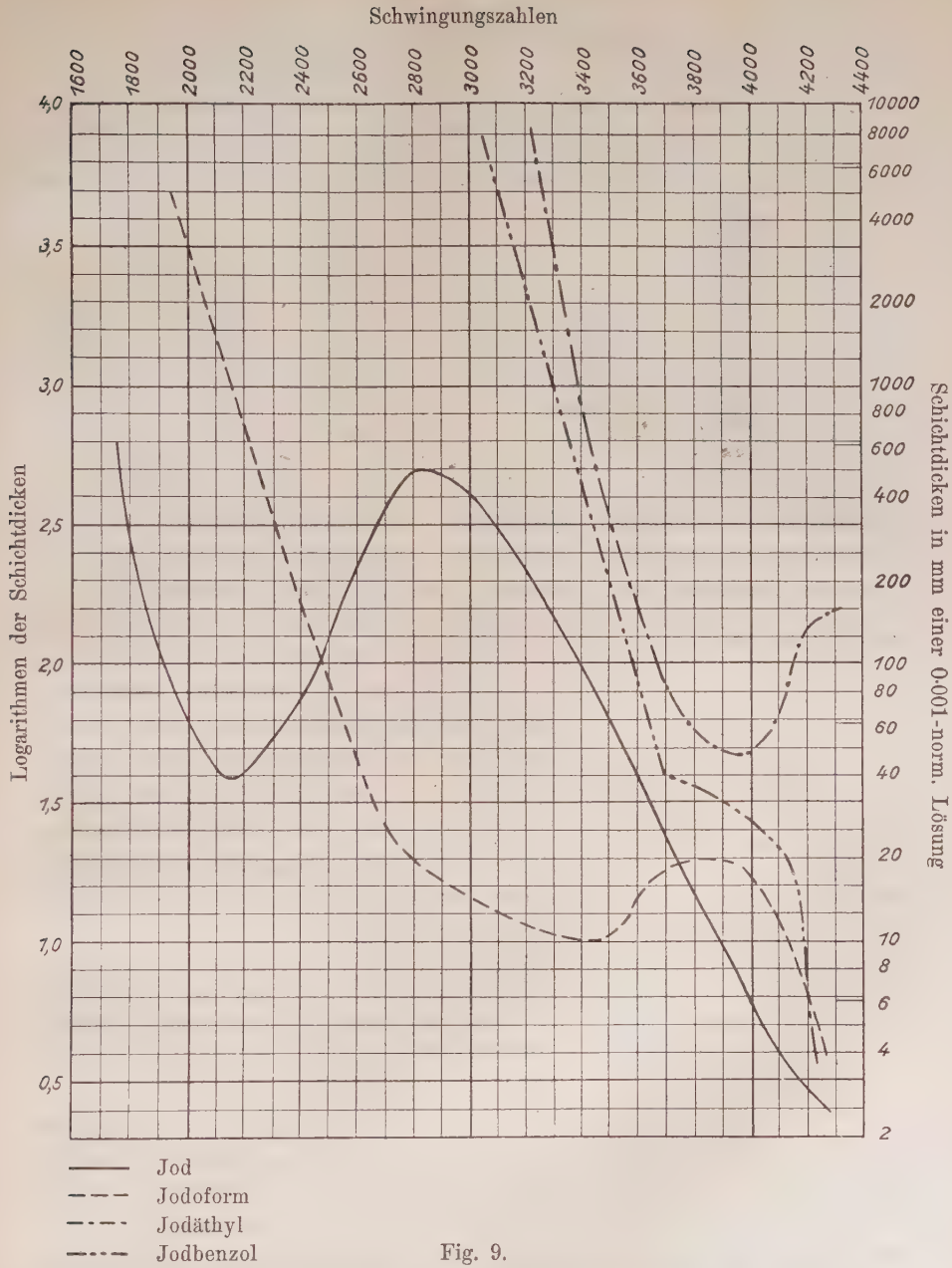


Fig. 9.

deutlicht die Übereinstimmung der Absorptionsgrenzen, bei denen die Eisenlinien nicht mehr auf dem Photogramm sichtbar waren.

Danach sind die beiden Kurven hinsichtlich der anfänglichen kon-

Tabelle 4.

Schichtdicke einer 0·01-norm. Lösung in mm	Jodäthyl Schwingungszahlen in $1/\lambda$ Grenzen der Bande		Endabsorption	Jodäthyl und Benzol Schwingungszahlen in $1/\lambda$ Grenzen der Bande		Endabsorption
	nach längern Wellen zu	nach kürzern Wellen zu		nach längern Wellen zu	nach kürzern Wellen zu	
100	3404			3404		
40	3495			3485		
20	3579			3579		
17	3631			3593		
15	3648	4260	4286	3648		
12	3667	4172	4286	3667	4237	4268
10	3685	4146	4286	3701	4195	4268
8	3701	4146	4295	3701	4172	4268
6	3799	4085		3799	4146	4268
5	3871	4000		3799	4146	4295
4	alles durchlässig			3900	3957	nicht mehr messbar

tinuierlichen Absorption völlig identisch, die geringen Abweichungen im Gebiete der selektiven Absorption liegen völlig innerhalb der Versuchsfehler. Diese Übereinstimmung zeigt, dass erst die Bindung zwischen Benzolrest und Jod die Veränderung der selektiven Absorption hervorgerufen hat.

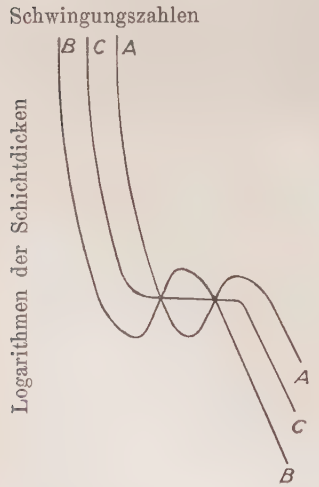


Fig. 10.

Da Benzol selbst durchlässiger ist als Jodäthyl, so ist es verständlich, dass eine erwartete Übereinanderlagerung der Banden, wie in Fig. 10 verdeutlicht, nicht zu verzeichnen ist. Die Methode ist zu wenig empfindlich, um den kleinen Einfluss des „verunreinigenden" Benzols auf die starke Absorption des Jodäthyls zur Darstellung zu bringen.

In diesem Zusammenhang wurde ferner der Einfluss untersucht, den der Eintritt weiterer Jodatome in das Methan, bzw. Äthan ausübt. Wie die Versuche ergeben, liegt im Jod ein besonders einfacher Chromophor vor, dessen sukzessive Einführung in das farblose Methan oder Äthan das bei Äthyljodid nachgewiesene breite Absorptionsband allmählich bis in das sichtbare Gebiet verschiebt. Von der Messung des Methylenjodids wurde vorläufig wegen Zersetzlichkeit des Präparates Abstand genommen. Bei Jodoform finden wir eine Verschiebung der kontinuierlichen Absorption von ca. 1200 rezipr. A.E. gegen die des Äthyljodids. Tetrajodkohlenstoff, der nach der Methode von

Walker[1]) für vorliegenden Zweck frisch bereitet wurde, zersetzte sich schnell in alkoholischer Lösung, doch traten sichtbare Verfärbungen erst nach dem Messen der frischbereiteten Lösungen ein. Auf die Wiedergabe der Kurve muss jedoch verzichtet werden. Tetrajodkohlenstoff absorbiert danach stärker als das freie Jod, was mit der roten Farbe der Lösung im Gegensatz zur gelben Farbe des Jods in Alkohol in Übereinstimmung steht.

Über die Absorption des *p*-Dichlorbenzols und der beiden gemessenen Chlortoluole vgl. Baly und Ewbank[2]).

Im Anschluss an diese Stoffe wurde als verhältnismässig einfache monosubstituierte Verbindung Quecksilberdiphenyl untersucht; wir können der Tatsache, dass sich eine schwache Fluoreszenz zeigte, keinen grossen Wert beimessen, da über eine Zersetzlichkeit dieser Verbindung im Quecksilberlicht keine Angaben bekannt sind. Die Absorptionskurve zeigt eine sehr schmale Bande bei $1/\lambda = 3770$, wo auch Benzol selektiv absorbiert.

3. Hydroxylverbindungen und Nitrile.

Den in der Tabelle 5 enthaltenen Daten über die Fluoreszenzerscheinungen sei hinzugefügt, dass Phenol als Vergleichssubstanz verwendet

Tabelle 5.

Lfde. Nr.	Untersuchte Substanz	Fluoreszenz in $1/\lambda$	Intensität der Fluoreszenz	Selektive Absorption in $1/\lambda$	Selektive Absorption zwischen Schichtdicken (in mm) einer 0·001 *n*-Lösung
18	Phenol	2750—3500	18	3470—4200	200—8
19	„ + 1 $NaOC_2H_5$	2500—3175	10	3260—3820	30—8
20	„ + 5 HCl	2750—3500	18	3470—4200	200—8
21	Anisol	2900—3559	20	3540—4200	200—8
22	*o*-Kresol	2600—3485	20	3480—4170	200—8[3])
23	„ + 5 $NaOC_2H_5$	2600—3125	5	3270—3820	20—7
24	*m*-Kresol	2600—3500	20	3480—4180	250—10[3])
25	„ + 5 $NaOC_2H_5$	2600—3180	7	3280—3820	25—4
26	*p*-Kresol	2600—3420	20	3420—4140	250—8
27	„ + 5 $NaOC_2H_5$	2600—3050	5	ca. 3150—3670	20—7
28	*o*-Chlorphenol	3053—3395	6	3400—4160	200—10
29	Phenoxylessigsäure	2450—3450	7	3550—4180	200—15
30	„ + 5 $NaOC_2H_5$	2500—3550	15	3520—4170	250—15
31	Benzonitril	ca. 2800—3590	20	3580—4080	150—20
32	*o*-Tolunitril	ca. 2660—3480	22	3460—4060	100—20
33	*p*-Tolunitril	ca. 2850—3570	20	3540—3820	150—25

[1]) Journ. Lond. Chem. Soc. 85, 1090.

[2]) Loc. cit., S. 20.

[3]) Die Angaben über Absorption beziehen sich auf den Äthyläther.

wurde zur Bestimmung der Zeitdauer, mit der andere Plattensorten belichtet werden mussten, um die gleiche Schwärzung zu erzielen, wie sie auf den sonst gebrauchten „Momentplatten“ von Westendorp und Wehner bei der normalen Belichtungszeit von 30 Minuten erhalten wurde.

Fluoreszenzmessungen beim Phenol dienten auch als Kontrolle der Einstellung der ganzen Apparatur. Zu diesen Messungen wurde das Phenol ausgewählt, weil diese Verbindung leicht rein im Handel zu erhalten ist, sich aber auch gegen Verunreinigungen nicht sehr empfindlich erweist; selbst deutlich rot gefärbte Präparate zeigten mit dem reinsten Kahlbaumschen Phenol identische Fluoreszenzerscheinungen. Zudem änderte sich die Ausdehnung der Fluoreszenzbande nach längern Wellen ziemlich beträchtlich bei veränderten Bedingungen, wie Tabelle 6 zeigt, in der spektralen Lage und Intensität der Fluoreszenzbanden bei verschiedenen Belichtungszeiten aber sonst gewöhnlichen Versuchsbedingungen in 0·005 n-Konzentration wiedergegeben sind. Daneben finden sich die entsprechenden Angaben für Phenol in Gegenwart von einem Äquivalent Natriumäthylat.

Tabelle 6.

Belichtungszeit in Minuten	Phenol		Phenolnatrium	
	Fluoreszenzbande in $1/\lambda$	Geschätzte Intensität 1—25	Fluoreszenzbande in $1/\lambda$	Geschätzte Intensität 1—25
30	2750—3500	18	2500—3175	10
15	2825—3500	14	2670—3175	9
10	2877—3485	12	2750—3140	7
5	2934—3470	10	2845—3113	3
3	3037—3455	7	2860—3100	1
2	3100—3455	3	Keine Schwärzung.	
1	3225—3433	1		

Kürzere Belichtungszeit rief keine Schwärzung der Platte hervor. Die spektrale Lage der maximalen Fluoreszenzintensität lässt sich auf diese Weise auch angenähert feststellen, sie liegt etwa bei $1/\lambda = 3330$, der Mitte der bei möglichst kurzer Belichtungszeit gemessenen Bande; denn wohl bei den stärker belichteten Platten, nicht aber den letzten Aufnahmen, lässt sich erkennen, dass das Maximum nicht in der Mitte derselben, sondern nach kürzern Wellen verschoben erscheint, wie auch Stark und Steubing[1]) angeben.

Eine Tabelle, die die spektrale Lage und Intensität verschieden konzentrierter Phenollösungen bei 15 Minuten Belichtungszeit wiedergibt, sei noch hinzugefügt.

[1]) Loc. cit. S. 2.

Tabelle 7.

Molekul. Verdünnung	Fluoreszenzbande in $1/\lambda$	Geschätzte Intensität 1—25
1	3025—3370	8
5	2975—3390	8
25	2880—3420	10
125	2780—3480	12
625	2840—3540	14
3125	2880—3560	14
15625	2970—3550	12
78125	3140—3470	2
390625	keine Schwärzung.	

Mit zunehmender Verdünnung ist zunächst ein Anwachsen der Intensität zu verzeichnen, die auf grössere Durchlässigkeit für das erregende und erregte Licht in der Lösung zurückzuführen ist. Bei weiterer Verdünnung nimmt die Intensität schnell ab, da die Anzahl der emittierenden Moleküle hier allein ausschlaggebend ist. Während anfangs mit zunehmender Durchlässigkeit der Lösung das Ende der Fluoreszenzbande nach den kürzern Wellen weiter in dieser Richtung verschoben wird, geht neben der Intensitätsabnahme bei grösserer Verdünnung eine Verschmälerung der Bande von beiden Seiten her.

Die grösste Ausdehnung nach längern Wellen zeigt sich bei geringerer Verdünnung (125) als die grösste Ausdehnung nach kürzern Wellen (3125). Wie andere Messungen gezeigt haben, gibt die Verdünnung = 200 sehr gute Werte, die der maximalen Intensität sowie der grössten Ausdehnung nach beiden Seiten nahezu entsprechen.

Die Phenoxylessigsäure ($C_6H_5O.CH_2COOH$) kann als Derivat des Anisols ($C_6H_5O.CH_3$) aufgefasst werden; ein Wasserstoff des Methyls ist durch Carboxyl ersetzt worden. Wie Substitution in der Seitenkette nicht auf die spektrale Lage der Fluoreszenz, sondern nur auf die Fluoreszenzintensität von Einfluss ist, ist auch hier bei dem in der Seitenkette substituierten Anisol die Intensität der Fluoreszenz, nicht aber deren spektrale Lage wesentlich durch das Carboxyl beeinflusst worden.

Wie bei der Phenylessigsäure Salzbildung die durch das Carboxyl hervorgerufene Schwächung zum Teil wieder aufhebt, so fluoresziert das Natriumsalz der Phenoxylessigsäure stärker als die freie Säure, jedoch nicht so stark wie das Anisol. Die Absorptionskurve der freien Phenoxylessigsäure ist vollkommen identisch mit der des von Baly und Collie[1]) gemessenen Äthylesters, so dass auf die Wiedergabe der

[1]) Loc. cit. S. 5.

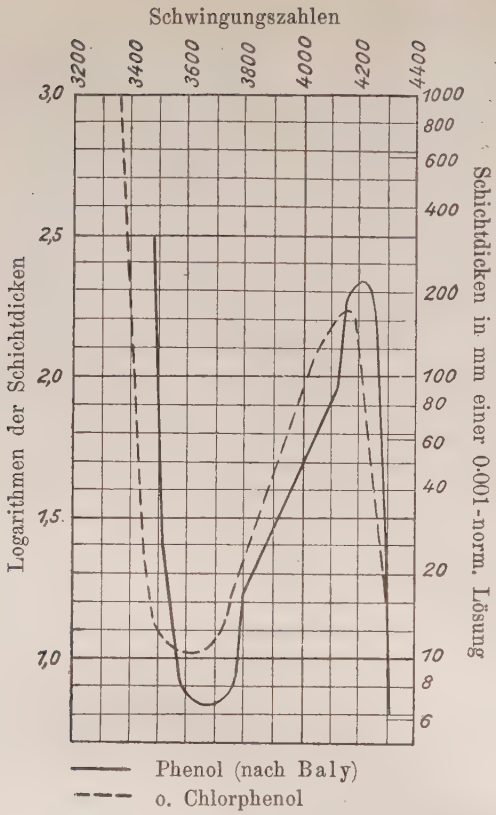


Fig. 11.

Kurve verzichtet werden kann. Das Natriumsalz hat nach unsern Messungen eine ebensolche Kurve wie die Säure, jedoch um durchschnittlich 30—40 rezipr. A. E. nach längern Wellen verschoben.

Die Absorptionskurve des *o*-Chlorphenols ist in Fig. 11 neben der von Baly und Ewbank[1]) gemessenen zum Vergleiche angeführten Phenolkurve gegeben. Das Chlor hat die Bande, ohne deren Charakter sonst zu ändern, um ca. 80 rezipr. A. E. verschoben.

Die Absorption der übrigen Hydroxylverbindungen sind von Baly und Ewbank[1]) gemessen worden. Die Fluoreszenzerscheinungen der untersuchten Nitrile sind im allgemeinen Teile ausreichend besprochen worden; die Absorptionen sind von Baly und Collie[2]) und Baly und Ewbank[1]) bereits festgestellt.

4. Carboxylverbindungen.

Benzoesäure, Phtalsäure und die letzterer nahe verwandten Verbindungen sub. Nr. 34—43 zeigen sämtlich eine sehr schwache Fluoreszenz, deren spektrale Lage aus diesem Grunde oft als zu ungenau nicht angegeben wurde.

Die Absorptionskurven sind von Hartley und Hedley[3]) gemessen worden. Phtalid zeigt nach unsern Messungen eine in Fig. 12 wiedergegebene Kurve, deren Verlauf dem der Phtalsäure sehr ähnlich ist.

Die Oxy- und Methoxybenzoesäuren sind ausführlicher untersuch worden, um hier womöglich den beim Hydroxyl und Carboxyl ent-

[1]) Loc. cit. S. 6.
[2]) Loc. cit. S. 5.
[3]) Loc. cit.

Tabelle 8.

Carboxyl- und Carbonylverbindungen.

Lfde. Nr.	Untersuchte Substanz	Fluoreszenz in $1/\lambda$	Intensität der Fluoreszenz	Selektive Absorption in $1/\lambda$	Selektive Absorption zwischen Schichtdicken (in mm) einer 0·001 n-Lösung
34	Benzoesäure	2550—3200	3	3540—3850	40—12[1]
35	„ + 1 $NaOC_2H_5$	2550—3050	1	3540—3650	100—20[1] u.[2]
36	Benzoesäureäthylester	?	?	—	—
37	Phtalsäure	2800—3225	1	3440—3850	40—20[1]
38	„ + 1 $NaOC_2H_5$	?	1	—	—
39	„ + 2 $NaOC_2H_5$	?	1	—	—
40	„ + 5 $NaOC_2H_5$	2800—3225	1	—	—
41	Phtalsäureanhydrid	?	1	—	—
42	Phtalimid	?	1	3220—3850	30—8[3]
43	Phtalid	2650—3300	1	3500—4020	50—15
44	o-Oxybenzoesäure	2080—2660	10	3037—3835	100—8
45	„ + 1 $NaOC_2H_5$	2060—2850	20	3060—3850	80—6
46	„ + 2 $NaOC_2H_5$	2060—2850	20	3060—3850	80—6
47	„ + 5 $NaOC_2H_5$	2060—2850	20	3050—3845	80—6
48	„ + 5 HCl	1900—2600	10	—	—
49	„ Methylester	2080—2680	13	2970—3820	120—6
50	„ Phenylester	2080—2550	10	3000—3660	25—4
51	m-Oxybenzoesäure	2250—3050	8	3113—3720	80—12
52	„ + 1 $NaOC_2H_5$	2050—3175	10	3260—3840	40—8
53	„ + 2 $NaOC_2H_5$	2000—2750	15	3235—3820	35—8
54	„ + 5 $NaOC_2H_5$	2000—2750	15	2950—3670	40—10
55	p-Oxybenzoesäure	2450—3100	2	3660—4270	4—1·5
56	„ + 1 $NaOC_2H_5$	2450—3150	7	3860—4270	2·5—1·5
57	„ + 2 $NaOC_2H_5$	2450—3150	13	3860—4270	2·5—1·5
58	„ + 5 $NaOC_2H_5$	2450—3150	13	3930—4270	2·5—1·7
59	o-Methoxybenzoesäure	2450—3100	10	3170—3850	50—6
60	„ + 1 $NaOC_2H_5$	2000—3150	22	3390—3850	30—10
61	„ + 5 $NaOC_2H_5$	2000—2800	22	3400—3850	30—10
62	p-Methoxybenzoesäure	?	1	3700—4270	3—1·5
63	„ + 1 $NaOC_2H_5$	2600—3175	5	3970—4140	2—1·2
64	„ + 5 $NaOC_2H_5$	2600—3175	5	3970—4140	2—1·2
65	Benzoylaceton	—	—	—	—
66	Benzamid	—	—	—	—

gegengesetzten Einfluss der Salzbildung zu studieren. Die Fluoreszenz- wie Absorptionsverhältnisse haben sich jedoch als zu kompliziert erwiesen, wie schon im allgemeinen Teil angeführt wurde, um klare Gesetzmässigkeiten zu ergeben. Diese Unregelmässigkeiten müssen auf einen gegenseitigen Einfluss von Hydroxyl und Carboxyl oder vielleicht darauf zurückgeführt werden, dass die Stellung der Substituenten einen vorläufig noch nicht exakt zu formulierenden Einfluss ausübt.

[1]) Hartley und Hedley, Journ. Lond. Chem. Soc. **91**, 322.

[2]) Die Absorptionsdaten beziehen sich auf das Kaliumsalz in Wasser.

[3]) Die Absorption ist sehr veränderlich mit der Temperatur.

Es sei zunächst darauf hingewiesen, dass bei der *o*-Oxybenzoesäure ein 1 Äquivalent übersteigender Gehalt an Natriumäthylat keine weitere Verstärkung und Verschiebung der Fluoreszenz- und Absorptionsbande hervorruft wie bei den andern Verbindungen; die Erklärung hierfür liegt vielleicht darin, dass, wie die Leitfähigkeitsmessungen von Ley und Erler[1]) gezeigt haben, das Hydroxylwasserstoffatom ausserordentlich geringe saure Eigenschaften besitzt, dass also bei dem angewandten Überschuss von 4 Äquivalenten Natriumäthylat nicht eine auf die Fluoreszenz- und Absorptionserscheinungen merklich wirksame Menge des Dinatriumsalzes in der Lösung sich befindet.

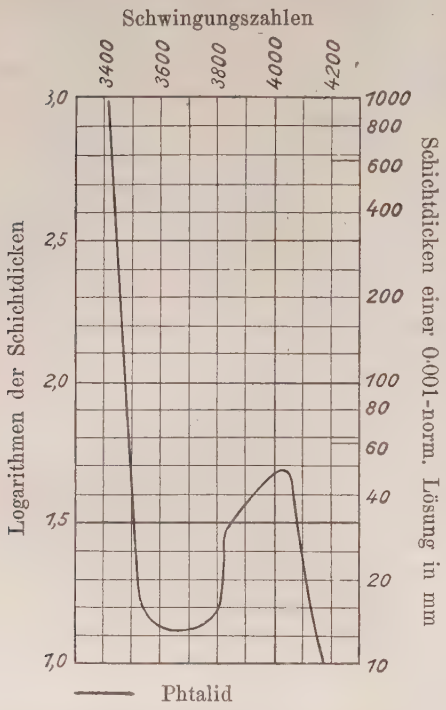
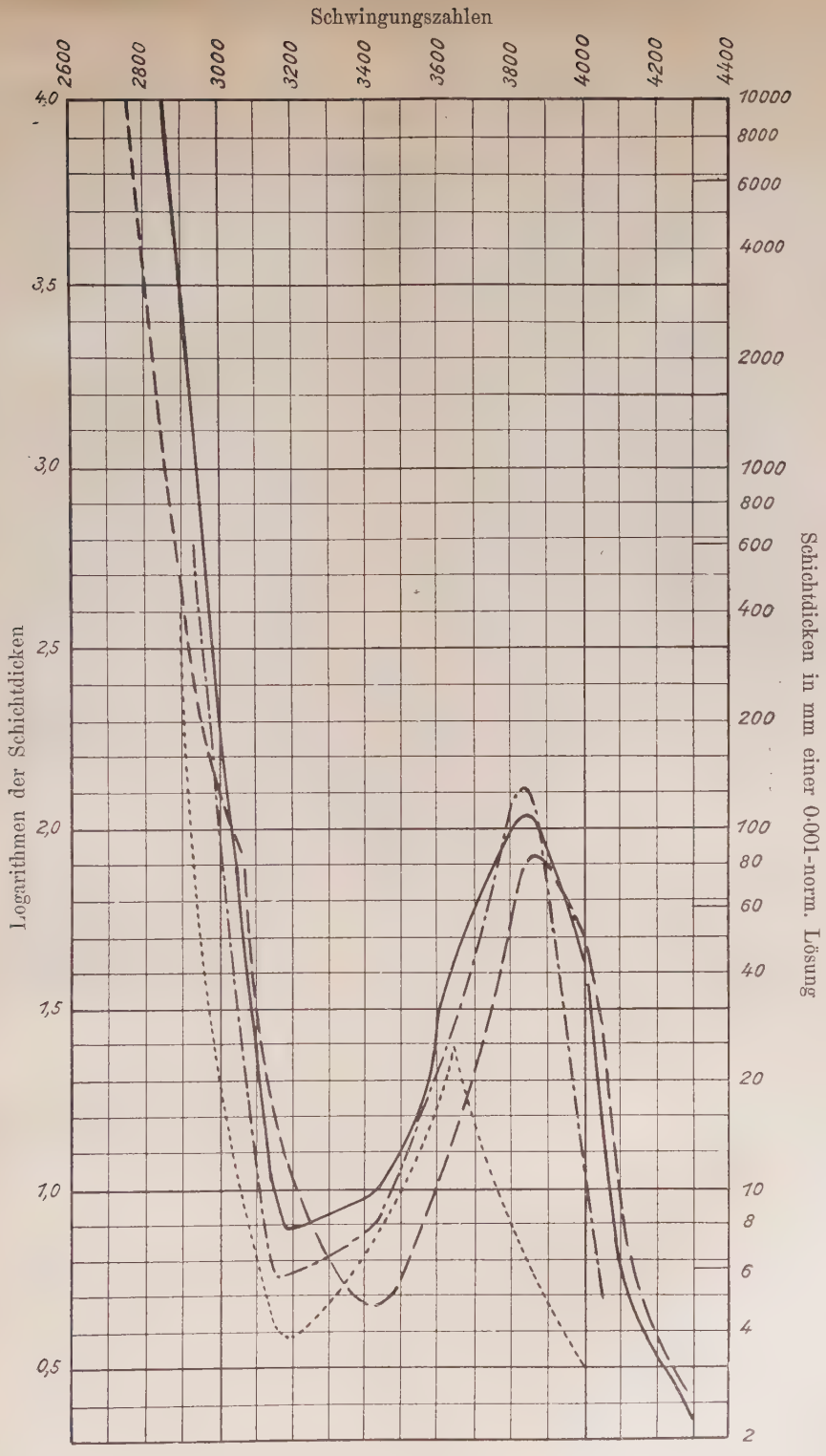


Fig. 12.

Betreffs der in Fig. 13 wiedergegebenen Absorptionskurven der Salicylsäure, ihrer Natriumsalze, sowie Methyl- und Phenylester sei bemerkt, dass die Kurve des Methylesters der der Säure parallel verläuft, um ca. 25 reziproke A. E. nach längern Wellen verschoben; der Phenylester (Salol) hat ein Band bei denselben Schwingungszahlen wie der Methylester, die Grenze der Absorption nach Rot ist aber gegen die Säure um ca. 70 reziproke A. E. verschoben, während bei kürzern Wellen, im Gebiete der selektiven Benzolabsorption $\frac{1}{\lambda} > 3650$, eine geringere Durchlässigkeit entsprechend der Anwesenheit des zweiten Benzolkernes vorhanden ist. Wie die Abbildung zeigt, liegt die Absorptionsbande des Natriumsalzes bei kürzern Wellen als die der freien Säure, bei grössern Schichtdicken ist die Lösung der Säure jedoch durchlässiger als die des Salzes, d. h. erstere hat einen steilern Verlauf als letztere; bei 100 mm Schichtdicke einer 0·001-norm. Lösung schneiden sich beide Kurven, bei $\frac{1}{\lambda} = 3025$ absorbieren also beide Lösungen gleich stark.

[1]) Zeitschr. f. Elektroch. **13**, 797.



o-Oxybenzoesäure

„ + 1, + 2 u. + 5 Äquivalent $NaOC_2H_5$

„ methylester

„ phenylester

Fig. 13.

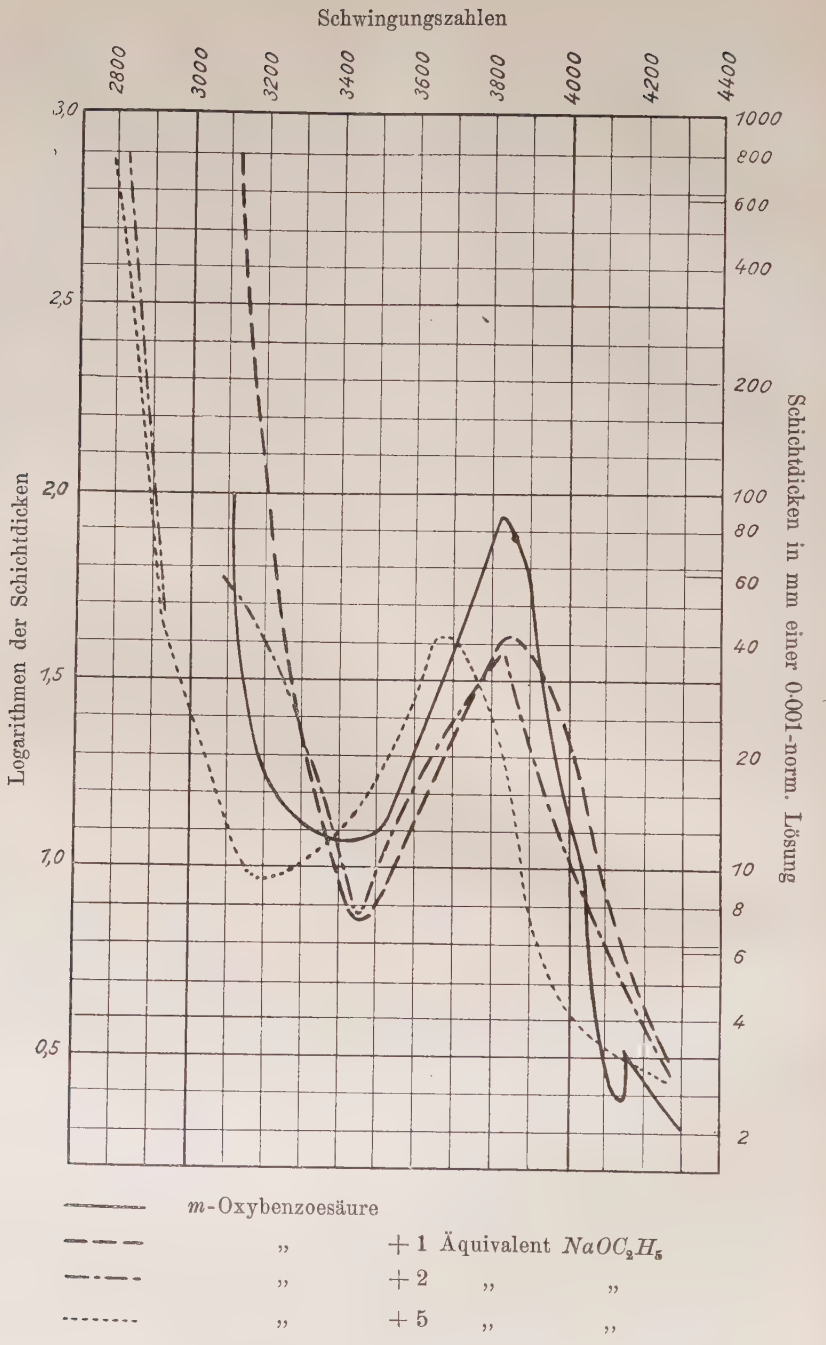

Schwingungszahlen
2800
3000
3200
3400
3600
3800
4000
4200
4400
3,0
2,5
2,0
1,5
1,0
0,5
Logarithmen der Schichtdicken
1000
800
600
400
200
100
80
60
40
20
10
8
6
4
2
Schichtdicken in mm einer 0·001-norm. Lösung
m-Oxybenzoesäure
„ + 1 Äquivalent $NaOC_2H_5$
„ + 2 „ „
„ + 5 „ „

Fig. 14.

Bei längern Wellen absorbiert die Salzlösung stärker; es kann daher die starke Fluoreszenz des Salzes nicht auf Absorption des erregten Lichtes in der Lösung der freien Säure zurückgeführt werden.

Die Dinatriumsalze der *m*- und *p*-Oxybenzoesäure (Figg. 14 und 15) absorbieren stärker als die freien Säuren und die Mononatriumsalze, die ihrerseits durchlässiger sind als die Säuren.

Die Dinatriumsalze gehorchen nicht dem Beerschen Gesetz, was mit dem schwach sauren Charakter des zweiten dissociierbaren Wasserstoffatoms und der dadurch hervorgerufenen mit der Verdünnung stark zunehmenden Hydrolyse im Einklang steht. Wenn auch in 0·1-norm. Lösung (zwischen Schichtdicken von 1000 und 100 mm einer 0.001-norm. Lösung) ein weiterer Zusatz von 3 Äquivalenten Natriumäthylat die Hydrolyse der *m*-Oxybenzoesäure nicht mehr stark zurückdrängt, so zeigt die Lösung mit zwei Natriumäthylat in 0·001-norm. Lösung doch eine Absorptionskurve, die fast identisch mit der des Mononatriumsalzes ist. Die Lösung mit 5 Äquivalenten Natriumäthylat gehorcht wiederum dem Beerschen Gesetze, da der Überschuss an Natriumäthylat die Hydrolyse zurückgedrängt hat.

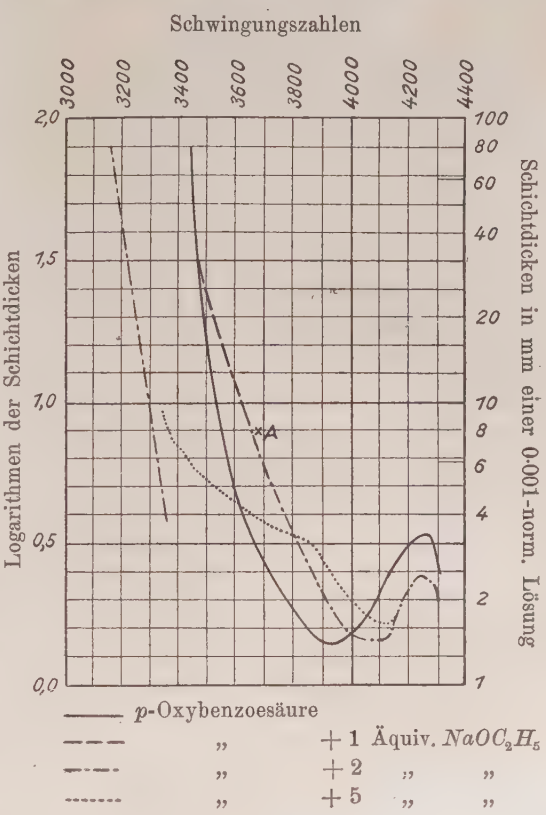


Fig. 15.

Ähnlich sind die Verhältnisse bei der *p*-Oxybenzoesäure (Fig. 15). Hier mussten der stärkern Absorptionen wegen 0·001- und 0·0001-norm. Lösungen untersucht werden. Die Kurve mit 2 Äquivalenten Natriumäthylat wird bei Verdünnung auf 0·0001-norm. völlig identisch mit der des Mononatriumsalzes.

Die Mononatriumsalze zeigen ihren Absorptionskurven zufolge keine Hydrolyse, d. h. gehorchen dem Beerschen Gesetz. Dasselbe gilt von der *o*- und *p*-Methoxybenzoesäure (Figg. 16 und 17), ebenso bewirkt ein Überschuss von Äthylat keine weitere Verschiebung und Veränderung der Absorptionskurve.

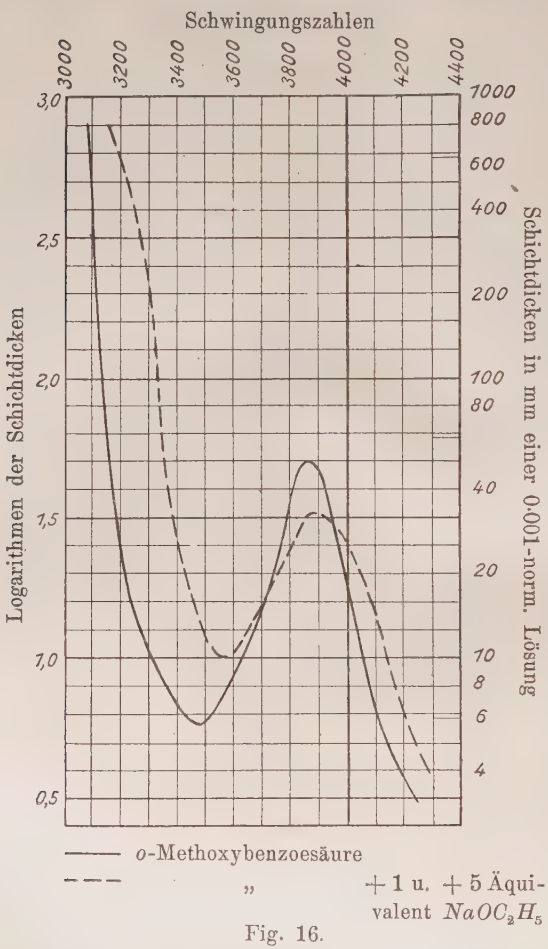


Fig. 16.

Um Einblick in die Fluoreszenzverhältnisse zu gewinnen, sei auf beistehende Fig. 18 verwiesen. In den übereinanderliegenden Diagrammen sind als Abszissen die Schwingungszahlen, als Ordinaten die geschätzten Intensitäten von 1 bis 20 der Fluoreszenzbanden aufgetragen, daneben sind durch Senkrechte die spektralen Gebiete der selektiven Absorption, die in den Tabellen durch Schwingungszahlen angegeben sind, gekennzeichnet, um den Überblick zu erleichtern.

Drei Ausnahmen widersprechen der allgemeinen Regel, dass Salzbildung nicht die spektrale Lage des Maximums der Fluoreszenzbande, wohl aber die Intensität der Fluoreszenzemission verändert, und zwar steigend über das Mononatriumsalz zum Dinatriumsalz.

1. Eine deutliche Verschiebung der ganzen Fluoreszenzbande bewirkt Salzbildung bei der *o*-Oxybenzoesäure, auch die Maxima liegen verschieden, und zwar bei der freien Säure bei $\frac{1}{\lambda} = 2370$ und beim Natriumsalz, wie eine Serie von Aufnahmen mit abnehmender Belich-

tungszeit[1]) (vgl. Phenol) zeigte, bei $\frac{1}{\lambda} =$ ca. 2550. Es wurde schon erwähnt, dass diese Tatsache nicht auf die Absorption des erregten Lichtes bei der Säure und daher nur scheinbare Verschiebung des Fluoreszenzmaximums zurückgeführt werden konnte.

2. Bei der *m*-Oxybenzoesäure zeigte sich beim Dinatriumsalz eine Verschiebung der Fluoreszenzbande nach längern Wellen, die vielleicht darauf zurückzuführen wäre, dass die durch Salzbildung bewirkte Verschiebung der Absorptionsbande das erregte Licht bis $\frac{1}{\lambda} = 2750$ in der Lösung absorbiert, jedoch konnte ein Beweis dieser Annahme nicht erbracht werden.

3. Bei der *o*-Methoxybenzoesäure tritt bei Gegenwart von einem Äquivalent Natriumäthylat eine merkwürdige Unstetigkeit im Verlauf der Fluoreszenzkurve auf, die ihre Aufklärung findet beim Betrachten der Kurve mit einem Überschuss des Äthylates. Vielleicht ist diese Unstetigkeit darauf zurückzuführen, dass ein wenn auch geringer Teil des Salzes der an sich ziemlich starken Säure hydrolysiert ist; die beiden in der Lösung befindlichen Substanzen, die Säure und das Salz emittieren ihre Fluoreszenzbanden, die auf die gezeichnete Weise sich übereinanderlagern.

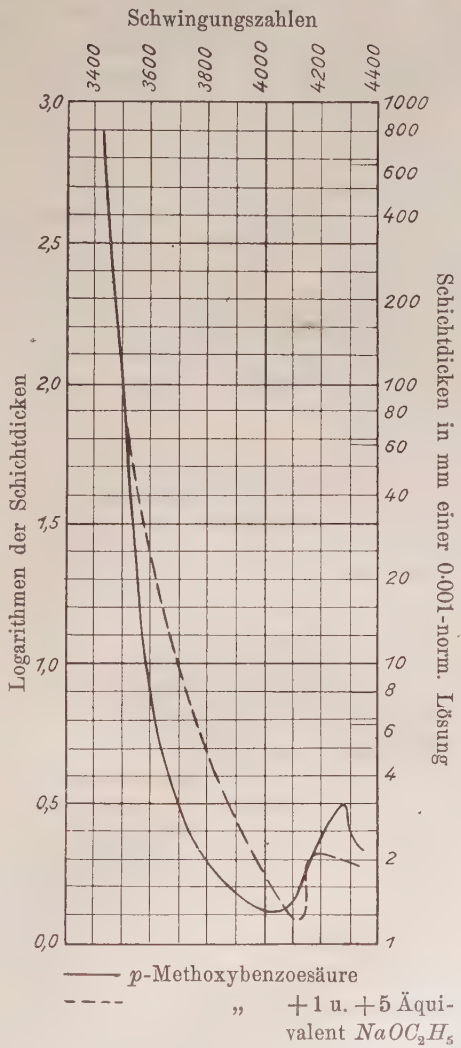
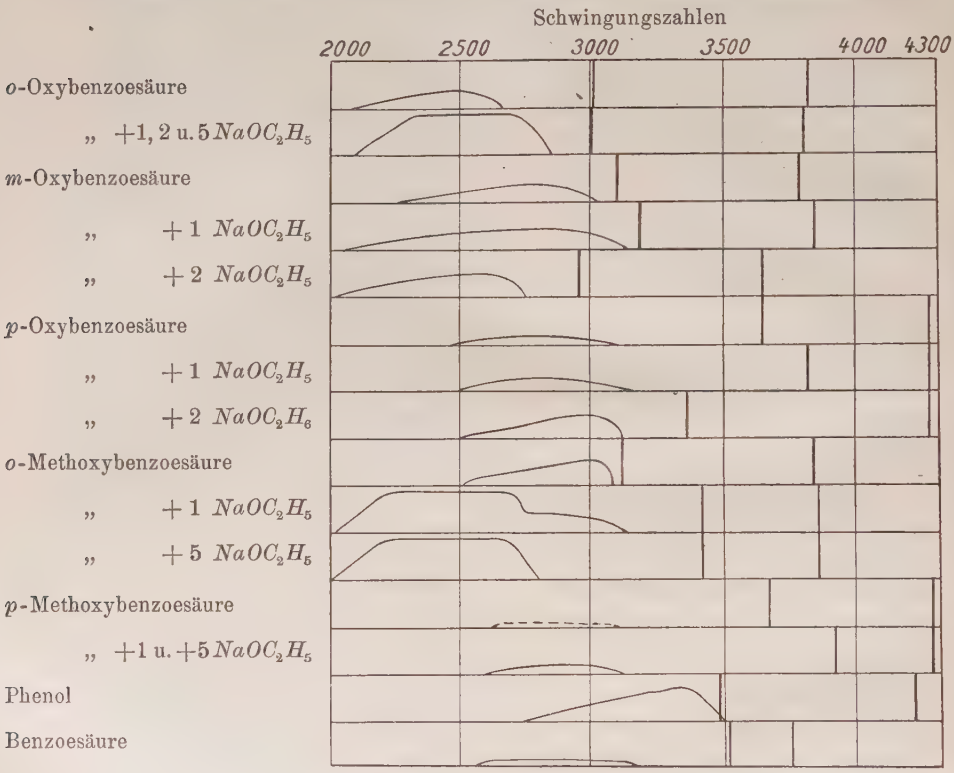


Fig. 17.

[1]) Bei so starker Fluoreszenzintensität wie hier konnte der ziemlich gleichmässigen Schwärzung grosser Spektralgebiete wegen das Maximum nur auf diese Weise bestimmt werden.

Der Überschuss an Äthylat hat die Hydrolyse, die übrigens bei der Absorption sich nicht in Form der Ungültigkeit des Beerschen Gesetzes bemerkbar machte, völlig zurückgedrängt. Hier tritt nun auch eine Verschiebung der Fluoreszenzbande nach längern Wellen zutage. Da die Bande des Natriumsalzes fast in dem Spektralbereich liegt, in dem das salicylsaure Natrium fluoresziert, so wurde die an sich un-



Fluoreszenzbanden und Gebiete selektiver Absorption der Oxy- und Methoxybenzoesäuren

Fig. 18.

wahrscheinliche Vermutung nachgeprüft, ob unter dem starken Einfluss des erregendes Lichtes oder des überschüssigen Äthylates eine Verseifung des Äthers hervorgerufen sein könnte. Eine den Strahlen der Quecksilberlampe auf eine Stunde ausgesetzte Lösung der *o*-Methoxybenzoesäure mit 5 Äquivalenten Natriumäthylat zeigte dieselbe selektive Absorption wie eine frisch hergestellte Lösung. Da das salicylsaure Natrium eine beträchtlich verschiedene Absorptionskurve aufweist, konnte somit keine Zersetzung angenommen werden.

Diese bei den beiden Orthoverbindungen auftretenden Verschiebungen der Fluoreszenzbanden deuten darauf hin, dass gerade hier eine besondere, im allgemeinen Teil erwähnte Beeinflussung der beiden Gruppen angenommen werden muss.

Schliesslich soll darauf hingewiesen werden, dass die *o*-Stellung von Hydroxyl, resp. Methoxyl und Carboxyl auch begünstigend auf die Fluoreszenzintensität einwirkt. Bei der *p*-Methoxybenzoesäure ist der Einfluss der sauerstoffhaltigen Gruppe kaum erkennbar, der Stoff zeigt fast die gleiche Fluoreszenz wie Benzoesäure, bei der *p*-Oxybenzoesäure ist jener Einfluss wenig ausgeprägt (vgl. Fig. 18).

Zwei untersuchte Benzoylverbindungen, das Benzoylaceton und das Benzamid, zeigten keine Fluoreszenz.

Es kann aber nach diesen Beispielen noch nicht als festgestellt erachtet werden, dass die Carbonylgruppe stärker diminoflor wirkt als die Carboxylgruppe, weshalb auf eine Besprechung dieser Tatsache im allgemeinen Teil verzichtet wurde.

5. Amine und Aminosäuren.

Die Fluoreszenzerscheinungen dieser Verbindungen sind im allgemeinen Teil bereits sehr ausführlich behandelt worden, so dass hier auf die Tabellen verwiesen werden kann, sowie die von Baly und Collie[1]) und Baly und Ewbank[2]) gemessenen Absorptionskurven.

Tabelle 9.
Amine.

Nr.	Untersuchte Substanz	Fluoreszenz in $\frac{1}{\lambda}$	Intensität d. Fluoresz.	Selektive Absorption in $\frac{1}{\lambda}$	Selektive Absorption zwischen Schichtdicken (in mm) einer 0·001-norm. Lösung
67	Anilin	2460—3200	20	3280—3850	90—10
68	„ $+5HCl$	2640—3200	13	3780—4250	400—60
69	„ $+5NaOC_2H_5$	2460—3200	20	—	—
70	Monoäthylanilin	2575—3080	12	3170—3670	20—5
71	„ $+5HCl$	2570—3115	13	wie bei Anilin $+5HCl$	—
72	Dimethylanilin	2540—3080	10	3220—3670	20—8
73	„ $+5HCl$	2400—3150	15	wie bei Anilin $+5HCl$	—
74	„ $+NaOC_2H_5$	2540—3080	10	—	—
75	*o*-Toluidin	2450—3225	17	—	—
76	„ $+5HCl$	2510—3200	14	3680—4200	300—80
77	*m*-Toluidin	2475—3200	17	3340—3800	40—10
78	„ $+5HCl$	2610—3180	13	3680—4250	300—80
79	*p*-Toluidin	2510—3100	15	—	—
80	„ $+5HCl$	2510—3080	14	3660—4250	250—60

[1]) Loc. cit. S. 5. [2]) Loc. cit. S. 20.

Nr.	Untersuchte Substanz	Fluoreszenz in $\frac{1}{\lambda}$	Intensität d. Fluoresz.	Selektive Absorption in $\frac{1}{\lambda}$	Selektive Absorption zwischen Schichtdicken (in mm) einer 0·001-norm. Lösung
81	*o*-Dimethyltoluidin	2375—3150	16	—	—
82	„ + 5 *HCl*	3180—3670	10	—	—
83	*p*-Dimethyltoluidin	2420—3010	12	—	—
84	„ + 5 *HCl*	2420—3055	11	—	—
85	*o*-Chloranilin	—	—	3150—3800	50—6
86	„ + 5 *HCl*	—	—	3670—4300	150—120
87	*m*-Chloranilin	—	—	3180—3780	40—6
88	„ + 5 *HCl*	—	—	3650—4250	250—100
89	*p*-Chloranilin	—	—	3160—3670	50—10
90	„ + 5 *HCl*	—	—	3630—4250	300—80
91	*o*-Anisidin	2330—3200	17	3280—3820	30—4
92	„ + 5 *HCl*	2740—3520	11	3520—4200	200—9
93	*p*-Anisidin	2365—2950	13	3180—3740	40 - 6
94	„ + 5 *HCl*	2375—2980	12	3440—4180	170—10
95	Acetanilid	—	—	—	—
96	Phenyltrimethylammoniumchlorid	2450—3200	3	3720—4250	40—12
97	Phenyltrimethylammoniumchlorid + 5 *HCl*	?	1	—	—
98	Phenyltrimethylammoniumjodid	—	—	kontinuierliche Abs.	—

Die Absorptionsverhältnisse einiger aromatischer Aminosäuren sind von Ley und Ulrich[1]) gemessen worden, und ich verdanke Herrn Dr. Ulrich mehrere der von ihm untersuchten sehr reinen Präparate.

Es wurden weitere Versuche angestellt, um festzustellen, ob nicht bei der Salzbildung des Anilins, die eine Verschiebung der Absorptionsbande nach kürzern Wellen zur Folge hat, eine neue Fluoreszenzbande bei kürzern Wellen im Gebiete der Benzolfluoreszenz sichtbar wird[2]). Es konnte jedoch, trotzdem sehr weitgehend Salzsäure zugesetzt wurde, um die Hydrolyse des Salzes zurückzudrängen, und trotzdem die Konzentrationen variiert wurden, nur eine kleine Verbreiterung der Fluoreszenzbande nach kürzern Wellen, entsprechend der grössern Durchlässigkeit der Lösungen konstatiert werden, ohne deutliche Verschiebung des Maximums der Emission.

[1]) Loc. cit. S. 8.

[2]) Wie neuere Untersuchungen im hiesigen Laboratorium gezeigt haben, tritt dieses erwartete Auftreten neuer Fluoreszenzbanden bei Salzbildung der Amine beim α-Naphtylaminchlorhydrat auf. Es erscheinen bei Salzbildung dieselben neun schmalen Einzelbanden, die das Naphtalin zeigt, nur wenig nach längern Wellen verschoben, so dass die schon von Baly auf Grund der Absorptionserscheinungen ausgesprochene Ansicht, Salzbildung der Amine rufe einen Zustand hervor, der dem der Stammsubstanz ähnlich ist, eine neue Stütze erhält.

Tabelle 10.

Aminosäuren.

Nr.	Untersuchte Substanz	Fluoreszenz in $\frac{1}{\lambda}$	Intensität d. Fluoresz.	Selektive Absorption in $\frac{1}{\lambda}$	Selektive Absorption zwischen Schichtdicken (in mm) einer 0·001-norm. Lösung
99	Anthranilsäure	2040—2670	20	—	—
100	„ $+ 5 HCl$	2020—2750	22	—	—
101	„ $+ 5 NaOC_2H_5$	2040—2820	20	—	—
102	Monomethylanthranilsäure	2010—2580	17	2520—3600	400—60
103	„ $+ 5 HCl$	2030—2600	17	—	—
104	„ $+ 5 NaOC_2H_5$	2070—2650	10	—	—
105	„ Methylester	2010—2580	18	2530—3600	250—50
106	„ Methylester $+ 5 HCl$	2020—2590	20	—	—
107	Dimethylanthranilsäure	2150—2600	3	3600—3850	30—25
108	„ $+ 5 HCl$	2150—2600	3	—	—
109	„ $+ 5 NaOC_2H_5$	—	—	—	—
110	„ Methylester	—	—	{2770—3400[1]	20—5
111	„ Methylester $+ 5 HCl$	2040—2640	17	{3650—4050	—
112	Betain der vorst. Säure	2060—2570	3	ca. 3700—4100	30
113	„ „ „ „ $+ 5 HCl$	—	—	—	—
114	Anilidoessigsäure	2840—3150	4	3280—3720	25—10
115	„ $+ 5 HCl$	2610—3180	7	—	—
116	„ $+ 5 NaOC_2H_5$	2500—3080	12	—	—
117	„ Methylester	2840—3100	1	3240—3720	30—10
118	„ Methylester $+ 5 HCl$	3840—3110	2	—	—

Folgende Tabellen geben Überblick über die hier vorhandenen Verhältnisse.

Tabelle 11.

Fluoreszenz des Anilins und Dimethylanilins in salzsauren Lösungen bei 30 Minuten Belichtungszeit auf Momentplatten in 0·005-norm. alkoholischer Lösung.

Äquivalente *HCl*	Anilin		Dimethylanilin	
	Fluoreszenzbande in $1/\lambda$	Geschätzte Intensität	Fluoreszenzbande in $1/\lambda$	Geschätzte Intensität
0	2460—3200	20	2540—3080	10
0·5	2460—3200	20	2450—3100	15
1	2460—3225	20	2350—3170	20
2	2600—3200	15	2360—3160	20
5	2640—3200	13	2400—3150	15
10	2660—3180	12	2460—3150	13
100	2700—3180	10	?	1
500	—	0	—	0

[1]) Sehr flache Absorptionsbanden.

Tabelle 12.

Fluoreszenz von Anilin in Gegenwart von 10 Äquivalenten Salzsäure bei 30 Minuten Belichtungszeit im S. 25 abgebildeten Apparat.

Molekularkonzentration	Fluoreszenzbande in $1/\lambda$	Geschätzte Intensität
0·05	2775—3140	8
0·005	2660—3190	12
0·0005	2740—3290	8

Die Absorptionsbande des Chlorhydrates liegt bei kürzern Wellen als $1/\lambda = 3650$, also kann von einer Ausdehnung der Fluoreszenzbande ins Gebiet der Benzolfluoreszenz keine Rede sein.

Bei Anilin schwächt erst ein beträchtlicher Überschuss von Salzsäure die Fluoreszenz. Die Lösung mit einem Äquivalent Salzsäure fluoresziert ebenso stark wie die mit 0·5 Äquivalent Salzsäure und die der freien Base, was wohl darauf zurückzuführen ist, dass ein beträchtlicher Teil des Salzes hydrolysiert ist, während bei der tertiären Base, dem Dimethylanilin, die stärkere Fluoreszenz des Chlorhydrates schon bei geringerm Salzsäurezusatz bemerkbar wird.

Dass Hydrolyse in der Lösung von Anilin mit einem Äquivalent Salzsäure in ziemlich beträchtlichem Masse vorliegt, zeigt die Ungültigkeit des Beerschen Gesetzes[1]) bei diesen Lösungen und die Tatsache, dass das Maximum der Absorptionsbande bei $1/\lambda = 3480$ wie beim Anilin und nicht wie beim Chlorhydrat bei $1/\lambda =$ ca. 3900 auftritt, und zwar ist die geringste Schichtdicke, bei der diese selektive Anilinabsorption wahrgenommen werden konnte, in einer Lösung von 0·1-norm. Gehalt gleich 25 mm, bei 0·01-norm. Gehalt gleich 40 mm und nicht gleich 250, wie das Beersche Gesetz verlangt, und bei 0·001-norm. Gehalt gleich 100 mm statt 2500, bzw. 400 mm.

Die Hydrolyse nimmt also mit steigender Verdünnung rasch zu. Lösungen mit 5 und 10 Äquivalenten Salzsäure gehorchen dagegen dem Beerschen Gesetz und zeigen bei 0·01-norm. Konzentration die Bande des Anilinchlorhydrates bei 17 mm als geringster Schichtdicke.

Von der Zeichnung der Kurven sahen wir vorläufig ab, da noch die Frage zu entscheiden ist, ob die von Baly gemessenen schmalen Benzolbanden beim Chlorhydrat des Anilins wirklich als vorhanden angesehen werden müssen.

[1]) Es ist möglich, aus den Absorptionskurven den Grad der Hydrolyse zu berechnen; darüber soll später berichtet werden.

An anderer Stelle wurde auf diese Frage schon ausführlich eingegangen (siehe S. 32). Beim Dimethylanilin gelten ähnliche Verhältnisse. Das abnorme Verhalten von *o*-Dimethyltoluidin, welches im Gegensatz zum Dimethylanilin eine schwächere Fluoreszenz nach Zusatz von Salzsäure zeigt, und bei dem die Fluoreszenz des Chlorhydrates im Gegensatz zu der aller andern untersuchten Chlorhydrate aromatischer Amine bei viel kürzern Wellen liegt, als die der freien Base, soll noch näher untersucht werden; insbesondere sollen noch Versuche mit andern Präparaten ausgeführt werden, obgleich das untersuchte Kahlbaumsche Produkt von grosser Reinheit zu sein schien. Die Absorptionskurve dieser Base unterscheidet sich, wie Fig. 19 zeigt, wesentlich von der nach den Balyschen[1]) Messungen reproduzierten Kurve des Dimethylanilins: die Banden sind kaum mehr als solche zu erkennen. Die Absorption der beiden Chlorhydrate zeigt dagegen keine solche beträchtlichen Unterschiede mehr.

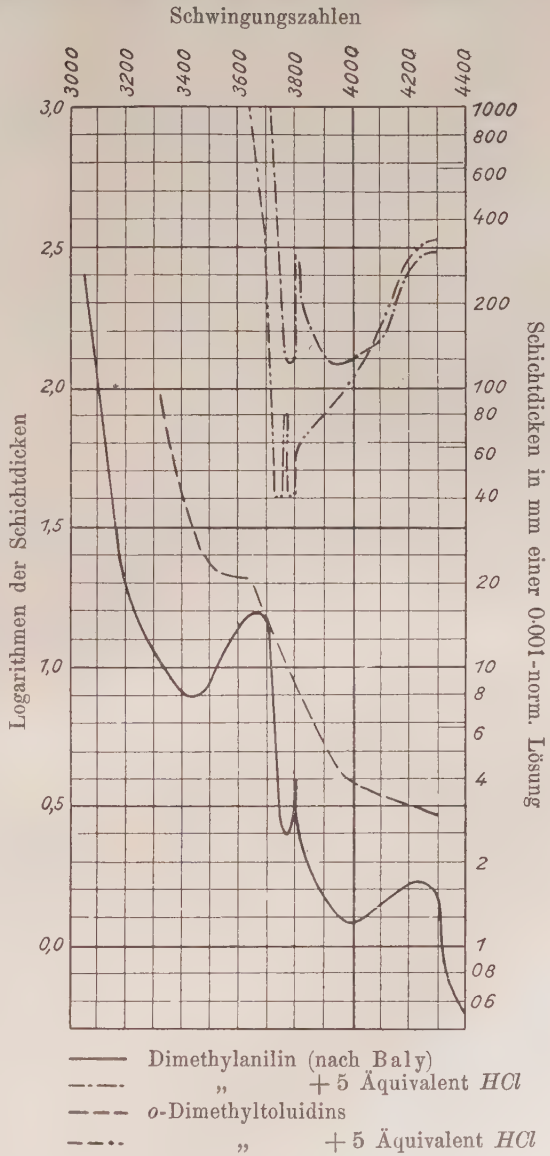


Fig. 19.

Acetanilid zeigt keine Fluoreszenz, wohl aber die Anilinoessig-

[1]) Baly und Collie, loc. cit., S. 5.

säure ($C_6H_5NH.CH_2COOH$), die als am Methyl carboxyliertes Monomethylanilin aufgefasst werden kann. Die grosse Veränderlichkeit der Fluoreszenzintensität bei Salz- und Esterbildung wird wohl auf den gegenseitigen Einfluss von Amino- und Carboxylgruppe zurückzuführen sein.

6. Nitroverbindungen.

Die in der Tabelle angeführten Nitroverbindungen zeigten keine Fluoreszenz, auch das α-Nitronaphtalin ist auf ultraviolette Fluoreszenz geprüft worden, zeigte aber keine solche.

Tabelle 13.

Laufd. Nr.	Untersuchte Substanz	Fluoreszenz in $1/\lambda$	Intensität geschätzt 1—25	Selektive Absorption in $1/\lambda$	Selektive Absorption zwischen Schichtdicken (in mm) einer 0·001-norm. Lösung
119	Nitrobenzol	—	—		
120	*o*-Nitrophenol	—	—	2150—4100	18- 3 [1]
121	*p*-Nitrophenol	—	—	2750—3900	20—2 [1]
122	*o*-Nitranilin	—	—	2220—3600	25—2 [1]

7. Die Substitution in der Seitenkette.

Im allgemeinen kann auf die angeführte Tabelle 14 und das im allgemeinen Teil Gesagte verwiesen werden.

Tabelle 14.
Substitution in der Seitenkette.

Lfd. Nr.	Untersuchte Substanz	Fluoreszenz in $1/\lambda$	Intensität der Fluoreszenz
123	Benzylchlorid	—	—
124	Benzylalkohol	—3740	13
125	Benzylalkohol + 1 $NaOC_2H_5$	—3740	13
126	Benzylcyanid	3020—3720	14
127	Benzylamin	3230—3680	2
128	Benzylamin + 5 HCl	3130—3750	11
129	Phenylessigsäure	3140—3700	8
130	Phenylessigsäure + 1 $NaOC_2O_5$	ca. 3000—3720	14
131	Hydrozimtsäure	„ 3000—3750	13
132	Hydrozimtsäure + 1 $NaOCH$	„ 3000—3750	15
133	Zimtsäure	—	—
134	Zimtsäure + 1 $NaOC_2H_5$	—	—
135	Phenylpropiolsäure	2170—2970	10
136	Phenylpropiolsäure + 1 $NaOC_2H_5$	—	—
137	Mandelsäure	—	—
138	Mandelsäure + 1 $NaOC_2H_5$	—	—
139	Mandelsäure + 2 $NaOC_2H_5$	—	—
140	Phenylamidoessigsäure	2080—3080—3740 [2]	10 und 10
141	Phenylamidoessigsäure + 5 KOH	2130—3080	5 und 0
142	Phenylamidoessigsäure + 5 HCl	2080—3080—3730 [2]	14 und 10

[1]) Baly, Edwards und Steward, Journ. Lond. Chem. Soc. **89**, 514.

[2]) Zwei Fluoreszenzbanden aneinanderstossend, Minimum bei $1/\lambda = 3080$. Phenylamidoessigsäure und deren Salze wurden in wässeriger Lösung untersucht.

Beim Benzylalkohol lässt sich die Grenze der Fluoreszenzbande nach längern Wellen nicht genau feststellen, da eine sehr geringe Schwärzung bis ins sichtbare Spektralbereich hineinreicht, und ihr Ende nicht genau festgestellt werden konnte. Mit dem Auge konnte keine Fluoreszenz wahrgenommen werden, selbst nicht bei Bestrahlung mit Quecksilberlicht und im für die erregenden Strahlen durchlässigen Quarzgefäss. Fig. 20 zeigt die Absorptionskurven der Phenylessigsäure, die sich nach unsern Messungen etwas anders verhält, als Baly und Collie[1]) angeben, der Knick ist nach unsern Daten ausgesprochener; daneben findet sich das ausgeprägtere Band des phenylessigsauren Natriums. Sehr ähnlich diesen Verbindungen absorbiert die Mandelsäure, die in betreff der Fluoreszenzerscheinungen sich ganz abweichend verhält.

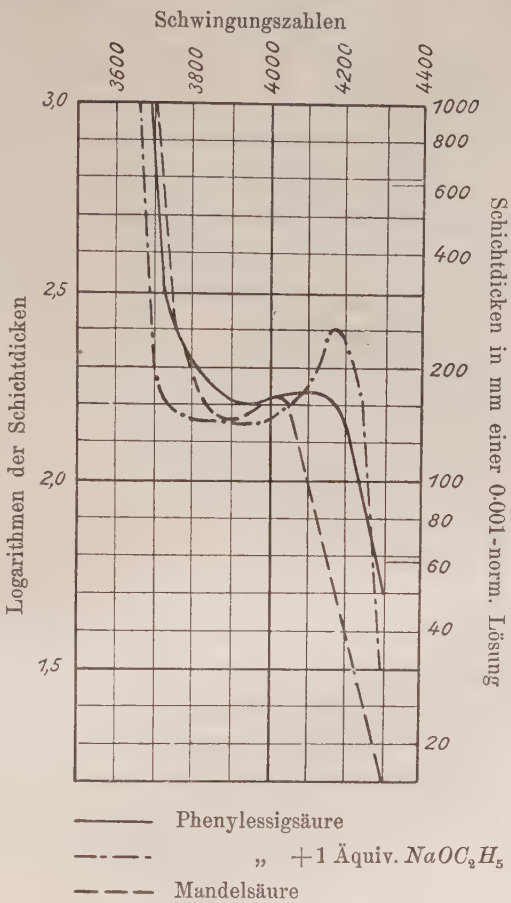


Fig. 20.

Fig. 21 zeigt den starken Einfluss ungesättigter Seitenketten auf die Absorptionserscheinungen. Hydrozimtsäure [nach Baly und Collie[1])] absorbiert im Gebiet der Benzolabsorption, Zimtsäure nach Baly und Schaefer[2]) bei längern Wellen und bedeutend geringern Schichtdicken ebenso stark. Dazwischen liegt die Absorptionskurve der Phenylpropiolsäure, die keine ausgesprochene Absorptionsbande mehr besitzt. Das Natriumsalz dieser Säure ist auch auf Absorption geprüft worden, da hier eine Fluoreszenz gefunden wurde, die bei der freien Säure fehlt.

[1]) Loc. cit., S. 5.
[2]) Loc. cit., S. 7.

Die Absorption des Salzes ist jedoch nicht sehr verschieden von der der Säure.

Die Phenylamidoessigsäure ist wegen der geringen Löslichkeit in Alkohol in wässeriger Lösung untersucht worden.

Das abnorme Verhalten der Fluoreszenzerscheinungen ist schon im allgemeinen Teile als Beleg für die abnorme Wirkungsweise zweier gelockerter Valenzelektronen an einem Kohlenstoffatom besprochen worden.

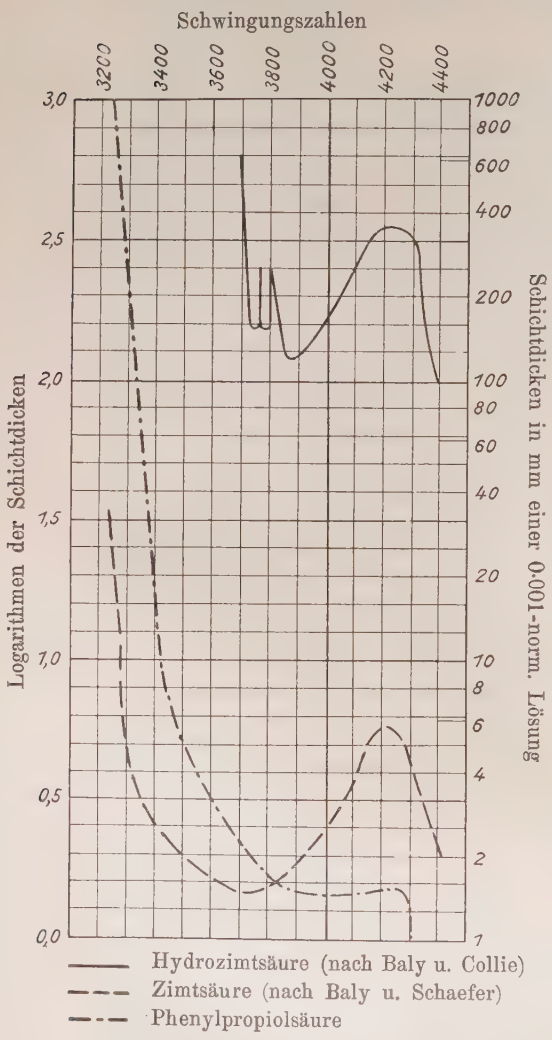


Fig. 21.

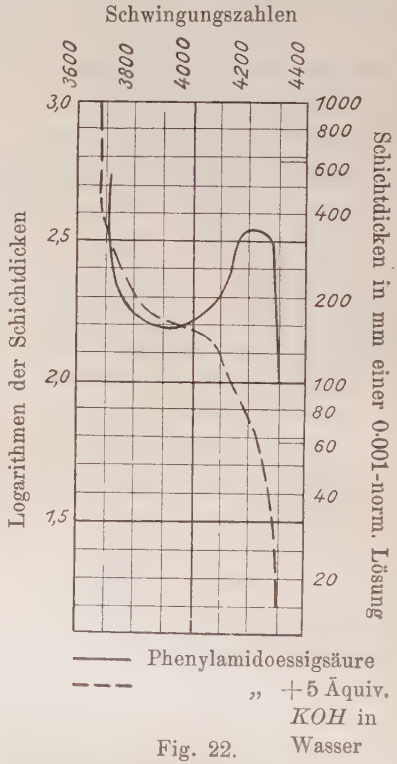


Fig. 22.

Fig. 22 gibt die Absorptionskurve der Säure und des Kaliumsalzes in Wasser; Salzbildung, die die Fluoreszenz der Bande bei kürzern Wellen zum Verschwinden bringt, lässt auch die Bandenabsorption weniger ausgeprägt erscheinen.

8. Stickstoffhaltige Ringe.

Tabelle 15.

Nr.	Untersuchte Substanz	Fluoreszenz in $^1/_\lambda$	Intensität d. Fluoresz.	Selektive Absorption in $^1/_\lambda$	Selektive Absorption zwischen Schichtdicken (in mm) einer 0·001-norm. Lösung
143	Pyridin	—	—	3680—4430	50—5[1])
144	„ + *HCl*	—	—	3670—4430	100—5[1])
145	α Amidopyridin	2282—3101	15	3100—3870	80—6
146	„ + 10 *HCl*	2200—3000	15	2960—3950	80—4
147	α Amidonicotinsäure	2040—2840	20	2770—3640	100—4
148	„ + 5 *HCl*	2150—2740	10		
149	„ + *NaOH*	2020—2740	5		
150	Kollidindicarbonsäureester	?	1 ?	3620—3900	8—5
151	Dihydrokollidindicarbonsäureester	2250—2450	3	2470—3640	120—2·5
152	Chinolin	2050—2600	13	3150—4170	25—5
153	„ + 5 *HCl*	2280—2450	1	3060—4000	20—5
154	Isochinolin	2100—2600	4	3120—3900	9—3·5
155	„ + 5 *HCl*	2200—2840	8	2810—4000	20—6
156	Tetrahydrochinolin	2450—3020	10		
157	„ + 5 *HCl*	2250—3100	20		

Zu dem im allgemeinen Teil Gesagten sei noch darauf aufmerksam gemacht, dass beim Kollidindicarbonsäurediäthylester keine Fluoreszenz wahrgenommen werden konnte; die Verbindung hat eine wenig ausgesprochene selektive Absorption (Fig. 23). Der Dihydrokollidincarbonsäurediäthylester, der im festen Zustande und in Eisessig sichtbar fluoresziert, hat auch in alkoholischer Lösung eine merkliche Fluoreszenz und zeigt ein sehr tiefes und breites Absorptionsband, dessen Lage nach unsern Messungen mit dem von Baker und Baly[2]) gemessenen übereinstimmt. Von Interesse ist bei der Dihydroverbindung die starke Verschiebung der Absorption nach Rot, während bei isozyklischen Verbindungen (Benzol) Hydrierung stets im entgegengesetzten Sinne zu wirken scheint. Diese Tatsache deutet wohl auf eine tiefgreifende Veränderung des Ringsystems und die Möglichkeit hin, dass auch die Fluoreszenz nicht vorwiegend mehr mit der zyklischen Anordnung, sondern mit der Verkupplung der beiden Äthylenbindungen mit der Iminogruppe

$$NH\begin{cases} CH = CH- \\ CH = CH- \end{cases}$$

[1]) Loc. cit.
[2]) Loc. cit.

in Beziehung steht. Möglicherweise lassen sich von hier aus Übergänge zu den Fluoreszenzerscheinungen bei Verbindungen mit aliphatischem Charakter finden.

α-Aminonikotinsäure wurde nach dem Verfahren von Philips[1])

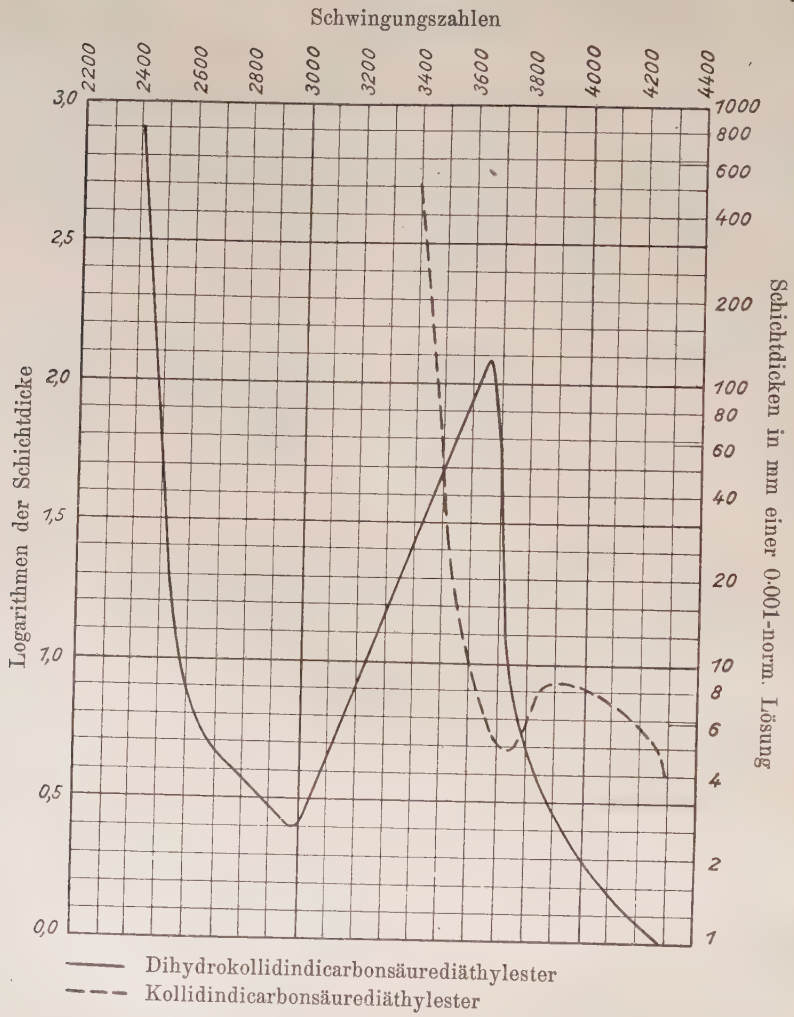


Fig. 23.

dargestellt und dürfte rein gewesen sein; ob dieses auch vom α-Aminopyridin gilt, vermögen wir nicht zu entscheiden; dieses Präparat wurde ebenfalls nach Philips aus α-Aminonikotinsäure durch trockene Destillation gewonnen. Das so erhaltene und aus Ligroin umkristallisierte

[1]) Lieb. Ann. **288**, 253.

Produkt zeigte noch sichtbare Fluoreszenz wie Aminonikotinsäure. Zur Reinigung wurde die wässerige Lösung der Base mit starker Natronlauge geschüttelt, ausgeäthert und der Rückstand wiederholt aus Ligroin umkristallisiert; auch dieses Präparat zeigte beim Lichte der Quecksilberlampe sichtbare blaue Fluoreszenz. Wir geben die bei den zuletzt

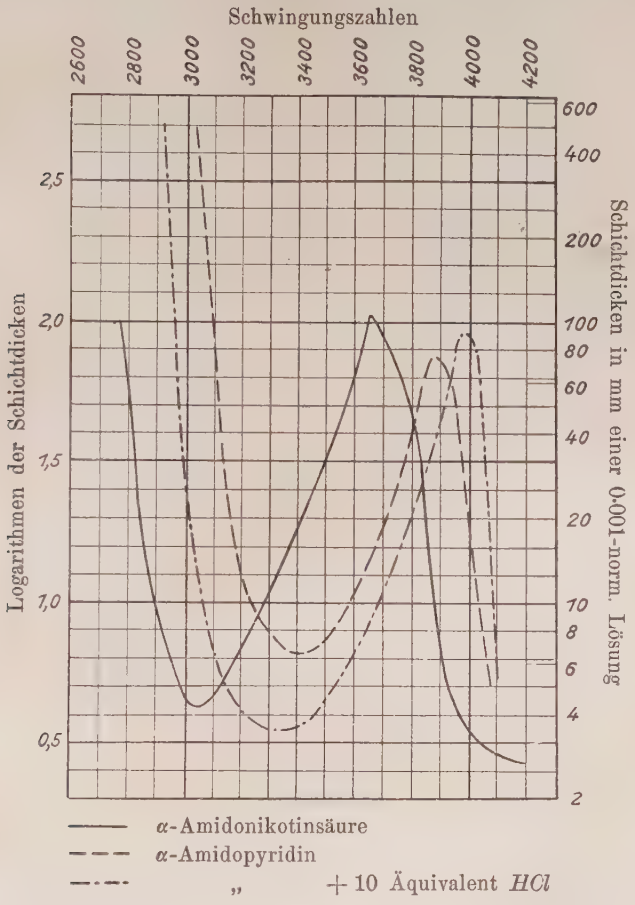


Fig. 24.

genannten beiden Substanzen erhaltenen Daten unter aller Reserve. In Fig. 24 sind die Absorptionskurven des α-Amidopyridins, seines Chlorhydrates und der α-Amidonikotinsäure gegeben. Die Salzbildung des Amins bewirkt hier nicht eine solche Verschiebung der Absorptionsbande nach kürzern Wellen, wie sie vom Anilin und andern aromatischen Basen bekannt ist, sondern lediglich eine Verbreiterung und Vertiefung der Bande. Damit hängt wohl auch die Verschiebung der Flu-

oreszenzbande nach kürzern Wellen zusammen. Das Carboxyl hat eine beträchtliche bathochrome und bathoflore Wirkung.

Chinolin hat nach Stark und Steubing[1]) eine Fluoreszenzbande, deren Kurve bei $\frac{1}{\lambda}$ = ca. 2600 eine Diskontinuität aufweist, also ein analoges Verhalten zeigt, wie die *o*-Methoxybenzoesäure mit fünf Äqui-

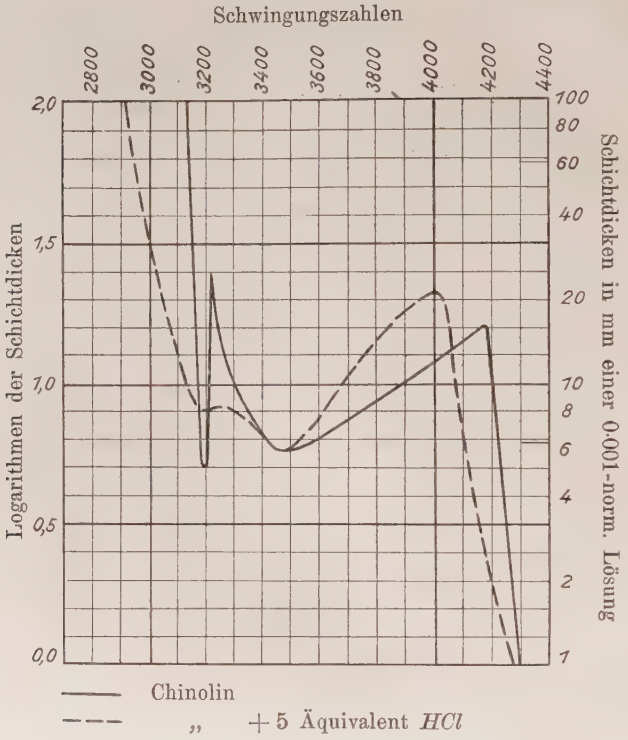


Fig. 25.

valenten Natriumäthylat. Wir finden beim Chinolin nur den langwelligen Teil der Bande. Bei der *o*-Methoxybenzoesäure konnte nachgewiesen werden, dass der Knick in der Fluoreszenzkurve darauf zurückzuführen ist, dass die Fluoreszenzbanden der freien Säure und des Salzes sich übereinanderlagern. Wenn es gestattet ist, auf Grund dieser rein äusserlichen Analogie einen Schluss zu ziehen, ist bei der Starkschen Messung vielleicht eine Verunreinigung der Grund der weitern Ausdehnung der Fluoreszenzbande. In Fig. 25 und 26 sind die Absorptionskurven von Chinolin, Isochinolin und deren Chlorhydraten ge-

[1]) Loc. cit.

geben. Die Messungen weichen ziemlich beträchtlich von den Daten, die Hartley[1]) gegeben hat, ab. Um Vergleiche mit unsern andern Messungen zu ermöglichen, seien die Kurven angeführt.

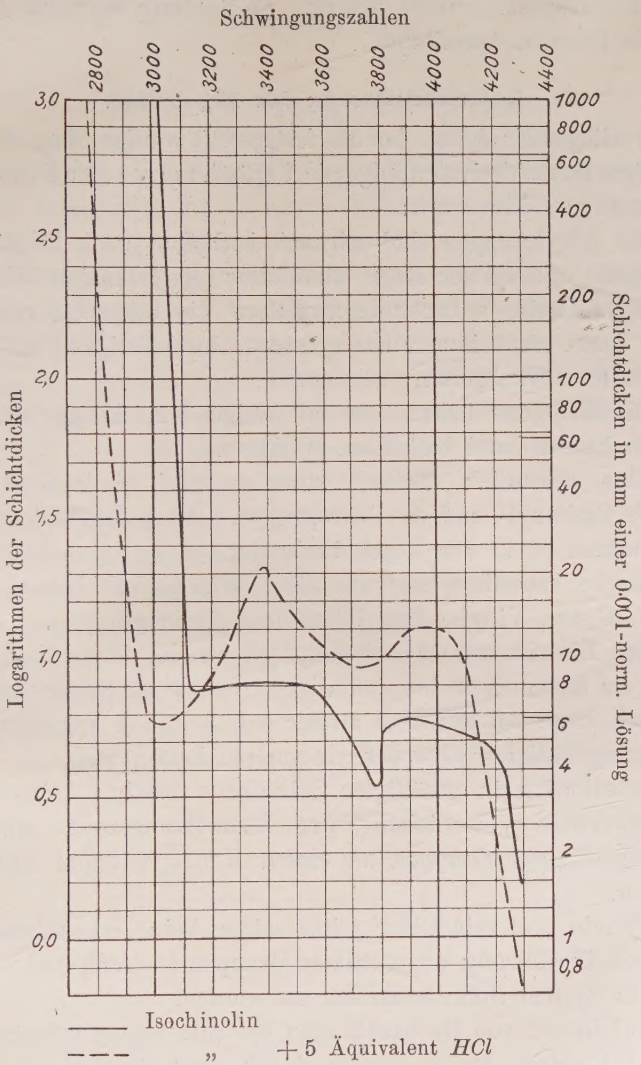


Fig. 26.

Es ist bemerkenswert, dass Salzbildung beim Chinolin, die die Fluoreszenz schwächt, auch die Absorptionsbanden weniger ausgeprägt zum Vorschein kommen lässt, während beim Isochinolinchlorhydrat

[1]) Loc. cit.

neben der Fluoreszenzverstärkung eine Vertiefung der einen Absorptionsbande zu beobachten ist. Das Tetrahydrochinolin, welches sich auch chemisch wie ein Benzolderivat verhält, ist dem Dimethylanilin in bezug auf die Fluoreszenzintensität analog. Salzbildung verstärkt bei beiden Basen die Fluoreszenzemission.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

In vorliegender Arbeit konnte festgestellt werden, dass Substitution in einfachen Benzolderivaten folgende Veränderungen der Fluoreszenzerscheinungen hervorruft:

1. Die Alkylgruppen sind schwach bathoflor (nach längern Wellen verschiebend) und in der Regel diminoflor (die Intensität schwächend), eine ausnahmsweise auftretende auxoflore (die Intensität verstärkende) Wirkung kann nicht immer auf grössere Durchlässigkeit des Substitutionsproduktes zurückgeführt werden.

2. Die Halogene haben eine mit steigendem Atomgewicht zunehmende diminoflore und bathoflore Wirkung.

3. Eine wesentlich stärkere bathoflore und diminoflore Wirkung haben die Carboxyl- und die Nitrogruppe. Auch Salzbildung bei primären Aminen ist in der Regel diminoflor.

4. Starke bathoflore und auxoflore Wirksamkeit haben Methoxyl, Hydroxyl, Cyan-, Vinyl-, Acetyliden- und Aminogruppen.

5. Bei Eintritt zweier Substituenten in den Benzolkern ist ihre Wirkung im allgemeinen in qualitativer Hinsicht als additiv zu betrachten, jedoch kann Anwesenheit zweier sub 3 und 4 angeführter, sogenannter „ungesättigter“ Gruppen Anomalien hervorrufen.

6. Substitution in gesättigter Seitenkette bewirkt keine oder nur geringe spektrale Verschiebung der Benzolfluoreszenz. Anwesenheit zweier ungesättigter Gruppen an einem Kohlenstoffatom ruft Anomalien hervor.

7. Pyridin und sein Chlorhydrat zeigen keine erkennbare Fluoreszenz; durch Einführung ungesättigter Gruppen ($-NH_2$ und $-COOH$) scheint das System fluoreszenzfähig zu werden.

8. Auf Grund von Beobachtungen bei Salzbildung primärer, sekundärer und tertiärer Amine konnte durch Analogieschlüsse auf Grund der Fluoreszenzerscheinungen festgestellt werden, dass der Dimethylanthranilsäure im Gegensatz zu ihrem Ester eine betainartige Struktur zukommt.

9. Es bestätigt sich im allgemeinen ein erwarteter Zusammenhang zwischen Fluoreszenz und selektiver Absorption.

Druck von Poeschel & Trepte in Leipzig.

Vita.

Ich, Kurt, Rudolfs Sohn, Freiherr von Engelhardt, evangelisch-lutherischer Konfession, bin in Reval (Estland) am 8./20. Februar 1886 geboren.

Meine Schulbildung genoss ich im von Zeddelmannschen Privatgymnasium zu Dorpat und im Gymnasium zu Pernau (Livland), das ich im Juni 1904 mit dem Zeugnis der Reife verliess.

Sodann bin ich bis zum Herbst 1905 an der Universität Dorpat immatrikuliert gewesen. Vom Wintersemester 1905/06 bis Sommersemester 1907 habe ich in Göttingen studiert und Vorlesungen und Übungen der Herren Dozenten Dolezalek, Kötz, Krüger, Riecke, Tammann, Verworn und Wallach besucht. Vom Wintersemester 1907/08 bis Sommersemester 1909 studierte ich in Leipzig und besuchte Vorlesungen und Übungen der Herren Dozenten Brahn, Hantzsch, Le Blanc, Ley, v. Oettingen, Pfeffer, Rassow, Schaum, Stobbe und Wiener. Im Winter 1909/10 war ich Assistent am I. chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.

Allen meinen hochverehrten Lehrern danke ich auch an dieser Stelle für die mannigfache mir gebotene wissenschaftliche Anregung.